*Postverlagsort Würzburg 2*

# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
**ERICH v. HOLST**

HERAUSGEGEBEN VON
**ERNST LAMLA**

BEIRAT:
J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. J. DEUTICKE
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · A. KÜHN · M. v. LAUE
H. MARTIUS · R. W. POHL · W. WEIDEL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

**46. JAHRGANG** **HEFT 19** (ERSTES OKTOBERHEFT) **1959**

## INHALT

### AUFSÄTZE

Seite

Max von Laue zum 80. Geburtstag am 9. Oktober 1959. Von W. Meissner . . . . . 541

Wesen und Anwendung der Beugungsmikroskopie im Gesamtbereich von den sichtbaren bis zu den $\gamma$-Strahlen. Von R. Hosemann . . . . . 542

### KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN

On the Production of the Joshi Effect in the Infra-red. Von M. Venugopalan . . . . . 553

Über die Verteilung der Aktivität im radioaktiven Rückstand aus atmosphärischen Niederschlägen. Von V. Mageru, D. Blănariu und I. Gabe . . . . . 553

Darstellung und kristallographische Daten von $CaCO_3 \cdot H_2O$. Von F. Lippmann . . . . . 553

Über das $\alpha$- und $\beta$-$ZnCl_2$. Von B. Brehler . . . . . 554

Zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff und OH-Radikalen im Hochfrequenz-Feld. Von H. Engelhard und G. Breuer . . . . . 554

Zur Kinetik des Fluor-Hydroxyl-Ionenaustausches am Hydroxylapatit. Von A. Knappwost . . . . . 555

Über die Eigenarten schnellverlaufender katalytischer Prozesse in strömenden Gasen. Von L. Andrussow . . . . . 556

Unsymmetrical Nature of the Pyridine Complexes of Titanium Tetrafluoride and Tetraiodide. Von G. S. Rao . . . . . 556

Jod-Additionsverbindungen halogenwasserstoffsaurer Salze des p-Jod-N,N-dimethyl-(und diäthyl-)anilins. Von K. Dimroth und F. Leimbach . . . . . 557

Trijodid-Ionen in einer Jodadditionsverbindung des p-Jod-N,N-dimethylanilins. Von R. Allmann und E. Hellner . 557

Seite

Untersuchungen an Aminosäure-Kopolymerisaten. Von G. Krampitz . . . . . 558

Die Flavone von Thymus vulgaris. Von W. Awe, J. F. Schaller und H. J. Kümmell . . . . . 558

Vorkommen von Longifolen im chinesischen Terpentinöl. Von R. Mayer, K.-H. Starosta und W. Steuer . . . . . 558

Über eine esterspaltende Wirkung von Kallikrein. Von E. Werle und B. Kaufmann-Boetsch . . . . . 559

Stoffwechsel von Prednison bei der Rattenleberperfusion. Von H. Schriefers . . . . . 559

Die „Retraktion" des Fibringerinnsels ohne Thrombocyten. Von E. Kuhnke und G. Brilla . . . . . 560

Anaerober Brenztraubensäureschwund durch Einwirkung von Mitochondrien aus normalen und malignen Geweben. Von A. Graffi, G. Sydow, E. J. Schneider und A. Dähne . 560

Wirkung des Nicotinamides auf das Coenzym A von normalem und Tumorgewebe. Von E. Mascitelli-Coriandoli . . . 561

Veränderungen des weißen Blutbildes bei chronischer Strahlenbelastung durch $^{90}Sr$-Inkorporation bei der Albinoratte. Von H. Melchinger . . . . . 562

Eine weitere Methode zur schnellen Identifizierung von Bakterienstämmen der Species Mycobacterium smegmatis (Trevisan) Lehmann und Neumann. Von R. Bönicke . . . . 562

X-Ray Effects in the Secondary Organizer-Action. Von A. Bose 563

Zur Ernährung der Pauropoden. Von W. Hüther . . . . . 563

Vom Schlaf des afrikanischen Straußes. Von K. Immelmann . 564

### BESPRECHUNGEN

H. Simon und E. Suhrmann, Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen. (Ref.: O. Madelung) . . . . . 564

## DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Euchen*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung und jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 12.— DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der photomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer photomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. ***Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.***

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anschrift der Redaktion:
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Fernsprecher 830301) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

**Springer-Verlag**
Berlin · Göttingen · Heidelberg


Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

## Redaktionelle Hinweise

### I. Allgemeines

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen engbegrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

### II. Spezielle Hinweise

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterungen des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildung von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

## Besprechungsexemplare

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Besprechungsexemplaren abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die gegebenenfalls dann ein Exemplar anfordern wird. Für die Rückgabe unverlangter Besprechungsexemplare kann keinerlei Gewähr übernommen werden.


**Mitteilungen aus dem Max-Planck-Institut für Aeronomie**

Herausgegeben von J. Bartels und W. Dieminger.

Nummer 1/1959: **Messungen von Primärteilchen der kosmischen Strahlung (S)**
Von E. Waibel. 62 Seiten 4°. Mit 43 Abbildungen und 4 Tabellen. 1959. Steif geheftet DM 6.—

Inhaltsübersicht: Zusammenfassung · Einleitung · Die Grundlagen zur angewandten Methode · Experimentelle Ausführung: Das Aufstiegsgerät. Die Bodenstation · Messungen vor dem Ballonaufstieg. Der Ballonaufstieg · Diskussion der Meßergebnisse · Anhang · Literaturverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

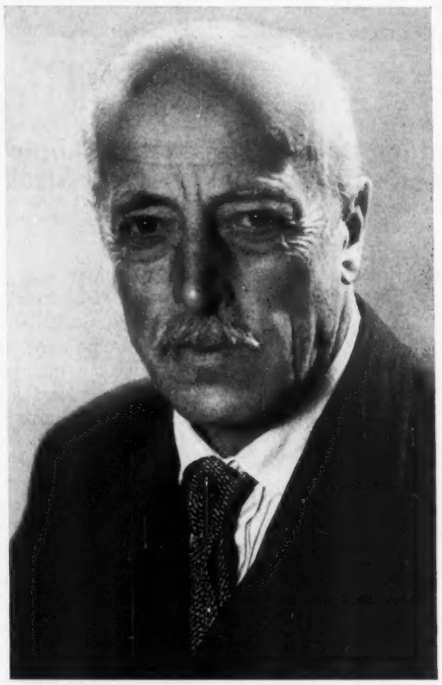
DIE NATURWISSENSCHAFTEN

46. Jahrgang Heft 19 (Erstes Oktoberheft) 1959

# Max von Laue zum 80. Geburtstag am 9. Oktober 1959

Von W. MEISSNER, München

Viel hat sich in dem Jahrzehnt ereignet, das verflossen ist, seit wir LAUES 70. Geburtstag in Göttingen festlich begingen: Von LAUES Kollegen, die damals mitfeierten, leben EUCKEN und BECKER nicht mehr. Auch EINSTEIN, der LAUE nicht nur wissenschaftlich, sondern auch menschlich so sehr nahe stand, ist für immer von uns gegangen. LAUES Lebenskraft aber ist noch ungebrochen, und große Erfolge hatte er in den letzten 10 Jahren aufzuweisen. Da er durch den Krieg aus Berlin vertrieben wurde, las er nach Kriegsende in Göttingen als Honorarprofessor und arbeitete im Göttinger Max-Planck-Institut für Physik. Im April 1951 aber wurde er Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie in der Deutschen Forschungshochschule Berlin, das am 1. Juli 1953 von der Max-Planck-Gesellschaft übernommen und auf persönlichen Wunsch LAUES in Fritz-Haber-Institut umbenannt wurde. Bezog er doch auch, da er in sein eigenes Berliner Haus nicht hineinkonnte, die Wohnung, die HABER als Institutsdirektor innegehabt hatte. Alle Kaiser-Wilhelm-Institute in Berlin waren 1945 zur Deutschen Forschungshochschule zusammengefaßt und sind erst 1953 in die Max-Planck-Gesellschaft übernommen worden.



Acht Jahre lang hat LAUE das jetzige Fritz-Haber-Institut mit großer Liebe und großem Erfolg geleitet, bis er zum 1. März 1959 zurücktrat und sein Nachfolger Professor RUDOLF BRILL wurde. Viele Gebiete sind unter LAUES Leitung bearbeitet worden. Ein von ihm besonders gefördertes Thema, an dem er persönlich viel mitarbeitete, war „Röntgenwellenfelder in Kristallen". Die Lauesche „geometrische" Theorie der von ihm und seinen Mitarbeitern 1912 nachgewiesenen Röntgenstrahlinterferenzen vernachlässigte vollständig die nochmalige Abbeugung der an jedem Atom entstandenen Partialstreuwellen an den anderen Atomen. Die „dynamische" Lauesche Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen befaßt sich mit den Vorgängen im Innern der Kristalle und berücksichtigt die nochmalige Abbeugung an den anderen Atomen, wobei ein Abbrechen der unendlichen Reihen beim 2. Glied ausreichend ist. Sie konnte erst geprüft werden, als es gelang, sehr vollkommene Einkristalle größerer Dicke ohne Mosaikstruktur aus Kalkspat, Quarz, Silicium und Germanium herzustellen. Die einschlägigen Versuche, bei denen die Einkristalle durchstrahlt wurden, führte unter Beteiligung anderer besonders Prof. BORRMANN aus, der sich schon seit 1941 mit dem Gebiet erfolgreich befaßt hat. Die Versuche bestätigen nun restlos die Lauesche dynamische Theorie. Sogar die Versetzungen in Kristallen konnten röntgenographisch mit Hilfe der anomal absorbierten Wellenfelder der Beobachtung zugänglich gemacht werden. — Über diese in den letzten 8 Jahren erzielten Erfolge trug LAUE im Dezember 1958 in einer Sitzung der Deutschen Akademie der Wissenschaften und im Juli 1959 auf dem Münchner Kongreß der radiologischen Gesellschaft vor, wobei er die schönen Diagramme von durchstrahlten Einkristallen aus Quarz, Germanium, Silicium und Kalkspat im Lichtbild zeigte. Gerade jetzt ist auch die 3. Auflage des Laueschen Buches über Röntgenstrahl-Interferenzen im Druck. — Ein weiteres großes Verdienst LAUES ist es, daß er in den letzten Jahren in großzügiger Weise die Einrichtung eines Tieftemperaturlaboratoriums im Dahlemer Fritz-Haber-Institut förderte, wobei er das Herrschinger Tieftemperaturinstitut und besonders Prof. SCHMEISSNER zuzog und es verstand, einen tatkräftigen Mitarbeiter in der Person Dr. KLIPPINGS zu finden. Anlagen zur Herstellung von flüssiger Luft und flüssigem Helium der Firmen Philips und Linde sind schon in vollem Betrieb. Ein Wasserstoffverflüssiger nach Herrschinger Muster ist im Bau. Eine Reihe von Arbeiten in tiefsten Temperaturen wurde begonnen. Prof. STRANSKI konnte kürzlich schon auf einem Colloquium über Metallphysik der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Darmstadt über Messungen des elektrischen Widerstandes von ganz besonders reinen Metallen in tiefsten Temperaturen berichten. LAUE selbst hatte ja schon früher an der Tieftemperaturphysik intensiv mitgearbeitet durch seine verbesserte phänomenologische Theorie der Supraleitung, die 1949 in 2. Auflage erschien.

Aber nicht nur für das Fritz-Haber-Institut setzte LAUE in den letzten 10 Jahren seine Kraft ein. Sehr tätig war er z. B. auch für den Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften und für die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB). Insbesondere seinen Bemühungen war es schon zu danken gewesen, daß ein geeignetes Gelände für den Wiederaufbau

der PTB bei Braunschweig gewonnen wurde, und auf den Kuratoriumssitzungen und in dort eingesetzten Kommissionen war er immer einer der energischsten. So sehr liegt ihm die PTB am Herzen, deren theoretischer Berater er vor der Hitler-Zeit war!

An Anerkennung hat es LAUE auch in den letzten 10 Jahren nicht gefehlt: Zu den mehr als 40 früheren Auszeichnungen durch Wahl als Mitglied oder Ehrenmitglied gelehrter Gesellschaften, Ernennung zum Ehrendoktor, Ehrenmedaillen haben sich etwa 20 neue gesellt, darunter der Pour le mérite, das große Verdienstkreuz mit Stern der Bundesrepublik und die Mitgliedschaft der französischen Ehrenlegion. Und immer noch fährt LAUE viel zu Tagungen, so kürzlich wieder zur Tagung der Nobelpreisträger für Physik in Lindau, wo er auch vortrug. Immer noch ist ihm das liebste Beförderungsmittel der Kraftwagen, wenn er auch nicht mehr selbst chauffiert. Bei fast allen Fahrten ist seine verehrte Gattin seine treusorgende Begleiterin. Und wie glücklich ist er über die Familie seines Sohnes in USA und seiner Tochter in München. Möchte ihn das Glück, das Frau, Kinder und Enkelkinder ihm bringen, noch lange jung erhalten! Möchte er weiter noch viel Freude haben an der Teilnahme am wissenschaftlichen Leben, an den vielen Früchten, die aus dem von ihm gesäten Samen immer von neuem entstehen, und an der engen Verbundenheit mit Freunden, Schülern und Mitarbeitern!

---

# Wesen und Anwendung der Beugungsmikroskopie im Gesamtbereich von den sichtbaren bis zu den γ-Strahlen*)

Von ROLF HOSEMANN, Berlin-Dahlem

Es wird versucht, Sinn und Bedeutung einer sog. „Beugungsmikroskopie" darzulegen. Was ersteren betrifft, so handelt es sich darum, die mathematische Präzisierung eines zum mindesten in seinen physikalischen Grundzügen bekannten Sachverhaltes durchzuführen. Das soll mittels 26 Gleichungen geschehen. Die ganze Tragweite und Bedeutung dieser Mathematisierung für Physik und Mathematik läßt sich jedoch nur andeuten. Einige in den letzten Jahren in einer Arbeitsgruppe am Fritz-Haber-Institut erarbeitete Anwendungsbeispiele aus dem Gebiet der atomaren Strukturforschung sollen diese erläutern.

## I. Abbesche Linsentheorie und Ewaldsche Konstruktion

Es ist allbekannt, daß das mit einem Mikroskop bewaffnete menschliche Auge weit in den Mikrokosmos vorzudringen vermag. Das Herz jedes Mikroskopes ist eine Linse (oder ein raffiniert erklügeltes Linsensystem) hoher Brechkraft. Die Wirkungsweise einer solchen „idealen" Linse ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Von einer Strahlenquelle $Q$ wird das sehr nahe, aber außerhalb der linken Brennebene I der Linse $L$ liegende Objekt beleuchtet. Dann entsenden die Objektpunkte $A$ und $B$ unter anderem je zwei „Strahlen" 1, 2, bzw. 4, 5, die sich in den Punkten $A'$ bzw. $B'$ des „Bildes" wieder vereinen. Die sog. „Strahlenoptik" lehrt, daß dieses Bild bei Verwendung einer fehlerfreien Mikroskoplinse dann bis auf eine perspektivische Verzerrung und Vergrößerung in allen Details identisch ist mit dem Objekt und mit einer geeigneten Lupe betrachtet werden kann.

Schon weniger bekannt ist es, daß diese Strahlenoptik wegen der endlichen (d.h. von Null verschiedenen) Wellenlänge $\lambda$ der von der Quelle $Q$ ausgehenden Strahlung infolge gewisser sog. „Beugungserscheinungen" in vielem korrekturbedürftig ist. Gerade dieses ist der Inhalt der Linsentheorie von ABBE [1]. Es gehen z.B. von den Objektpunkten $A$, $B$ drei je zueinander parallele Wellenzüge 1, 4 bzw. 2, 5 bzw. 3, 6 aus, die sich in der bildseitigen Brennebene II an den Orten 7 bzw. 8 bzw. 9 zu „Punkten" vereinen, die aber nicht mehr punktförmig sind, sondern in ihrer Ausdehnung von der Wellenlänge $\lambda$ und dem Durchmesser $D_a$ der sog. „Eintrittspupille" $P_1$ abhängen. Während diese Störung aber nur durch die endliche Größe des „Gesichtsfeldes" (Durchmesser $D_a$) bzw. des Linsendurchmessers hervorgerufen ist, beeinträchtigt die in der Brennebene II liegende „Austrittspupille" $P_2$ (Durchmesser $D_b$) das sog. „Auflösungsvermögen" auch bei sonst idealer Linse. Beispielsweise wird der Fokalpunkt 9 von dieser Pupille weggefangen. Das durch die Austrittspupille nach rechts in den „Bildraum" austretende Wellenfeld ist damit wesentlicher Details verlustig gegangen.

Quantitatives erhalten wir mit Hilfe des in Fig. 2 herausgezeichneten Teilausschnittes von Fig. 1, wo durch punktierte Geraden die Maxima der Wellenfelder 1, 4 bzw. 2, 5 dargestellt sind. Die Strahlen 1 und 4 stellen die nichtabgelenkte primäre „Planwelle" dar, in der sich von Wellenmaximum zu Wellenmaximum in beiden Strahlen der Strahlweg um eine Wellenlänge vergrößert. Die Wellenzüge 2, 5 bzw. 3, 6 dagegen sind in Fig. 1 so ausgewählt, daß der Gangunterschied zwischen beiden Strahlen eine bzw. zwei Wellenlängen beträgt. Sind allgemein $\vec{s}_0$ bzw $\vec{s}$ Einheitsvektoren in Richtung der primären bzw. der gebeugten Strahlung und ist $2\vartheta$ der von beiden eingeschlossene „Streuwinkel", so führen wir zur Abkürzung den folgenden Vektor ein

$$\vec{b} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}. \tag{1}$$

Er hat die Dimension einer reziproken Länge, weil $\vec{s}$ und $\vec{s}_0$ dimensionslos sind und die Wellenlänge $\lambda$ im Nenner steht, und hat die geometrische, in Fig. 2 gezeichnete Bedeutung. Sind ferner $\vec{x}_A$ bzw. $\vec{x}_B$ Vektoren, die von einem beliebig gewählten Anfangspunkt ausgehen und in den Objektpunkten $A$ bzw. $B$ endigen, so ist $\vec{x} = \vec{x}_A - \vec{x}_B$ ein Vektor, der vom Objektpunkt $B$ zum Objektpunkt $A$ aufgespannt ist. Seine Projektion auf die Gerade 1 bzw. 2 wird durch das skalare (innere) Vektorprodukt $(\vec{s}_0 \vec{x})$ bzw. $-(\vec{s}\,\vec{x})$ gegeben. Die Summe dieser beiden Projektionen gibt an, wie viel länger der Strahlweg über $A$ gegenüber demjenigen über $B$ ist, um von einem ungebeugten

*) Herrn Professor Dr. MAX VON LAUE zum 80. Geburtstag gewidmet.

zu einem gebeugten Wellenfrontmaximum zu gelangen. Dividiert man diesen Umweg durch $\lambda$, so erhält man dadurch den Phasenunterschied zwischen beiden gebeugten Strahlen 2, 5 bzw. 3, 6, und zwar durch den einfachen und allgemeingültigen Ausdruck $(\vec{x}\,\vec{b}) \cdot 2\pi$. Sind im Objekt $N$ Streuzentren vorhanden, von denen das $i$-te das Streuvermögen $a_i$ hat und am Orte $\vec{x}_i$ liegt, so folgt insgesamt als Maß für die in

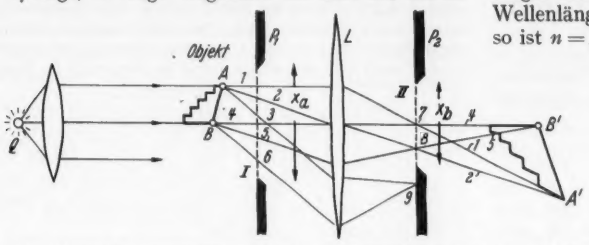



Fig. 1. Zur Abbeschen Linsentheorie. Linse $L$ mit Brennebenen $I$ und $II$, in denen Ein- und Austrittspupille $P_1$ und $P_2$ liegen. Lichtquelle $Q$ mit Kollimatorlinse erzeugt primäres Parallelstrahlenbündel, das das Objekt beleuchtet. Perspektivisch verzerrtes Bild ist Punkt für Punkt strahlenoptisch konstruierbar

Richtung des Einheitsvektors $\vec{s}$ gestreute Wellenfeldamplitude

$$R(\vec{b}) = \sum_{i=1}^{N} a_i e^{-2\pi i (\vec{b}\,\vec{x}_i)}. \tag{2}$$

Ist nun die Austrittspupille so klein und die Brennweite der Linse so groß, daß sich $\vec{s}$ für alle Wellenfelder, die in den Bildraum austreten können, so wenig von $\vec{s}_0$ unterscheidet, daß $(\vec{b}\,\vec{x})$ noch nicht einmal den Wert 1 erreicht (der Gangunterschied der Strahlen also $< \lambda$ ist), dann sind die Objektpunkte $A$, $B$ im Bild nicht mehr gegeneinander aufgelöst, sondern erscheinen als ein einziges Beugungsscheibchen, dessen Schwerpunkt zwischen $A'$ und $B'$ zu finden ist. Denn die Austrittspupille $P_2$ hat so viele Details vom Wellenfeld weggeschnitten [z.B. schon die Interferenzmaxima erster Ordnung $(\vec{b}\,\vec{x}) = 1$], daß man aus der Lage und Höhe des Maximums des verstümmelten Bildes wohl etwas über die Schwerpunktslage des Punktpaares $A$, $B$ und sein gesamtes Streuvermögen $a_A + a_B$, nichts aber über seine innere Struktur (Form und Größe der „Punkte" $A$, $B$, ihr Abstand $x = |\vec{x}_A \leqq -\vec{x}_B|$ usw.) aussagen kann. Die Zahl der Informationen über die Struktur des Objektes ist bei einer derartig mangelhaften Linse auf eins abgesunken: Existenz oder Nichtexistenz eines Objektes mit dem Streuvermögen $a_A + a_B$.

Die Gl. (1) wurde in ganz anderem Zusammenhang von EWALD [*10a*] zur Erklärung der Röntgeninterferenzen an kubischen Kristallgittern aufgestellt und später von v. LAUE [*27*] auch auf beliebige andere Kristallgitter angewendet. Viel später wurde ihre Bedeutung auch für nichtkristalline Stoffe wie Parakristalle erkannt[1]), und hier benutzen wir sie sogar im Rahmen der Linsentheorie. Durch (1) ist der erste entscheidende Schritt zur Mathematisierung alier Beugungsphänomene getan. Aus Fig. 2 erhält man für den Betrag von $\vec{b}$

$$|b| = \frac{2|\sin\vartheta|}{\lambda}. \tag{3}$$

[1]) Vgl. die Gitter- und Interferenztheorie des Parakristalls von HOSEMANN [*18b, c*], auf die wir weiter unten noch zu sprechen kommen werden.

Ist $2\vartheta_{max}$ der größte Beugungswinkel, unter dem ein Wellenfeld gerade noch die Austrittspupille $P_2$ verlassen kann, so ist somit

$$b_a = \frac{2\sin\vartheta_{max}}{\lambda} \tag{4}$$

der Radius eines Gesichtsfeldes im $\vec{b}$-Raum und $1/b_a$ die als „Auflösungsvermögen" bekannte Mindestlänge. Multipliziert man (4) mit dem halben Wert der Wellenlänge $\lambda_0$ des Wellenfeldes rechts von der Linse, so ist $n = \lambda_0/\lambda$ der Brechungsindex des Mediums links

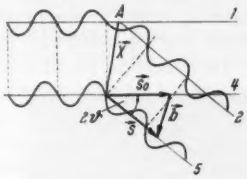



Fig. 2. Ausschnitt aus Fig. 1 mit einer gebeugten Planwelle und der Ewaldschen Konstruktion [Gl. (1) und (3)]

von $L$ in bezug auf das Medium rechts von $L$ und $\lambda_0 b_a/2 = n \sin\vartheta_{max}$ nichts anderes als die „numerische Apertur" des Linsensystems.

## II. Röntgeninterferenzen und Phasenproblem

Wenn die Beugungsvorgänge im Mikroskop im allgemeinen nur denjenigen näher vertraut sind, die sich mit dem Bau von Mikroskopen beschäftigen, so ist dies insofern nicht tragisch, als sich der Benutzer eines Licht- oder Elektronen-Mikroskopes (für das alle in I abgeleiteten Zusammenhänge gleichfalls gelten) im allgemeinen ja auf die in den Bau des Mikro-

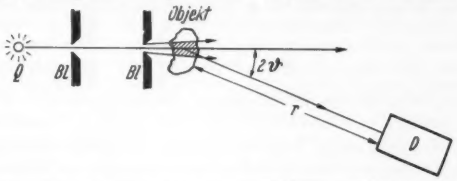



Fig. 3. Interferenzanordnung für Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenstrahlen, die der Fraunhoferschen Näherung genügt [Gl. (5)]

skopes gesteckte Ingenieursarbeit verlassen kann. Es herrscht sozusagen eine klare Arbeitsteilung zwischen Konstrukteur und Benutzer eines Mikroskopes.

Leider werden derartige Mikroskope in das Atominnere nie zu dringen vermögen. Um dieses zu erforschen, studiert man die Interferenzen von Röntgen-, $\gamma$- und Neutronenstrahlen[1]). Weil ihre Korpuskeln elektrisch neutral sind und ihre Wellenfelder in allen bekannten Medien nur einen sehr nahe bei 1 liegenden Brechungsindex haben, lassen sich für diese Strahlen keine geeigneten Mikroskoplinsen bauen. Man muß sich damit begnügen, den in Fig. 2 gezeichneten Teil des Strahlweges allein zur Strukturanalyse zu benutzen. Fig. 3 zeigt das Prinzip einer derartigen „Streu-Anordnung".

[1]) Die elektrostatischen und elektromagnetischen Elektronenlinsen wirken zwar auf Elektronenstrahlen, deren „de Broglie"-Wellenlänge zum Teil noch kleiner ist als diejenige von Röntgen- und Neutronenstrahlen, doch ist aus konstruktiven Gründen ihr Linsenfehler so groß, daß nur „paraxiale" Strahlen mit so kleinem $\vartheta_{max}$ gut abgebildet werden, daß das in (4) definierte $1/b_a$ die Atomdimension bis heute nur knapp erreicht, keineswegs aber unterbietet.

FRIEDRICH, KNIPPING und v. LAUE [*12*] haben bekanntlich als erste auf diese Weise mit Röntgenstrahlen Kristallstrukturen analysiert (Fig. 3). Die Blenden *Bl*, *Bl* (ein Ersatz für die „Kollimatorlinse" links in Fig. 1) sieben ein möglichst paralleles Strahlenbündel aus der Quelle $Q$ aus. Die um den Winkel $2\vartheta$ gestreute Sekundärstrahlung wird in einem geeigneten Detektor $D$ (Zählrohr mit schmalem Eingangsspalt, Röntgenfilm usw.) gemessen. Wenn der Abstand $r$ zwischen $D$ und Objekt groß ist gegenüber der Lineardimension des durchstrahlten Teiles des Objektes, so gelangen in jeden Beobachtungspunkt des Detektors praktisch nur Strahlen mit gleichem Richtungsvektor $\vec{s}$. Da außerdem $\lambda$ und $\vec{s}_0$ konstante Versuchsparameter sind, ist damit eindeutig jedem Beobachtungsort ein reziproker Vektor $\vec{b}$ zugeordnet, und wir erhalten als Fraunhofersche Näherung[1]) für die in $b$ eintreffende Wellenfeldamplitude einen zu (2) proportionalen Ausdruck. Falls die Streudichte im Objekt durch eine kontinuierliche Funktion $\varrho(\vec{x})$ gegeben ist, verwandelt sich die „Fourier-Summe" (2) in das „Fourier-Integral" (Symbol $\mathfrak{F}$)

$$R(\vec{b}) = \mathfrak{F}(\varrho) = \int \varrho(\vec{x})\, e^{-2\pi i (\vec{b}\,\vec{x})}\, dv_x, \tag{5}$$

wobei $dv_x$ ein dreidimensionales Volumelement des vom Vektor $\vec{x}$ aufgespannten „physikalischen" Raumes ist.

Der Zusammenhang mit der Abbeschen Linsentheorie ergibt sich nun leicht: Da jeder Punkt in der Brennebene II der Fig. 1 der geometrische Ort ist für ein Parallelstrahlbündel links der Linse $L$ mit gleichem Streuvektor $\vec{s}$, so ist auch hier jedem Punkt in II eindeutig ein Vektor $\vec{b}$ zugeordnet. Stellt man in II also eine photographische Platte auf, so erhält man auf ihr eine durch das Fourier-Integral (5) gegebene Amplitudenverteilung[2]). Nach dem Huygensschen Prinzip bestimmt diese Amplitudenverteilung $R(\vec{b})$ (nach Wegnahme der Photoplatte aus der Ebene in II) auch das weitere Schicksal des Wellenfeldes rechts von der Ebene II, das sich streng mittels eines von KIRCHHOFF [*26*] stammenden sog. „Randwertintegrals" auch für Fresnelsche Beugung berechnen läßt und hier wieder in die folgende Fraunhofersche Näherung übergeht:

Jeder Punkt $q$ der Brennebene II wird durch eine Richtung $\vec{s}_q$ und damit durch einen Vektor $\vec{b}_q$ bestimmt. Der Punkt kann nach dem Huygensschen Prinzip als Zentrum einer sich in den Bildraum hinein ausbreitenden „Elementarwelle" angesehen werden, die nach (2) eine zu $R(\vec{b}_q)$ proportionale Amplitude besitzt. Von den hier zusammenwirkenden Strahlen hat derjenige, der von dem durch $\vec{x}_B$ bestimmten Objektpunkt $B$ herkommt, gegenüber dem zu $\vec{b} = 0$ gehörigen Punkt der Brennebene II die Phasendifferenz $-2\pi(\vec{b}_q\,\vec{x}_B)$. Nach der Linsentheorie von ABBE ist nun der Bildpunkt $B'$ des Objektpunktes $B$ dadurch gekennzeichnet, daß alle in ihm zusammentreffenden, von $B$ ausgehenden Strahlen in gleicher Phase ankommen. Gemäß den Überlegungen auf S. 543 muß daher auf dem Wege von der Brennebene II zum Bildpunkt $B'$ die Phasenverschiebung $+2\pi(\vec{b}_q\,\vec{x}_{B'})$ hinzukommen. ($\vec{x}_B$ und $\vec{x}_{B'}$ sind die Vektoren zum Objektpunkt $B$ bzw. Bildpunkt $B'$; der Koordinatenursprung kann wieder beliebig gewählt werden.) Daraus folgt für die Gesamtamplitude in $B'$ ein Ausdruck, der proportional ist zu

$$\varrho(\vec{x}_{B'}) = \sum_p R(\vec{b}_q)\, e^{2\pi i (\vec{b}_q\,\vec{x}_{B'})}. \tag{6}$$

Da dieses für alle Bildpunkte gilt, können wir den Index $B'$ auch weglassen. Vernachlässigen wir schließlich die strahlenoptisch errechenbare perspektivische Verzerrung des Bildes gegenüber dem Objekt und nehmen wir allgemeiner an, daß die Amplitudenverteilung $R(\vec{b})$ in II eine kontinuierliche ist, so folgt aus (6) das sog. „inverse Fourier-Integral" (Symbol $\mathfrak{F}^{-1}$)

$$\varrho(\vec{x}) = \mathfrak{F}^{-1}(R) = \int R(\vec{b})\, e^{2\pi i (\vec{b}\,\vec{x})}\, dv_b, \tag{7}$$

wobei $dv_b$ ein Volumelement in dem vom Radiusvektor $\vec{b}$ aufgespannten sog. „Fourier-Raum" ist. Man erkennt aus (5) und (7), daß die Linse $L$ eine zweimalige Fourier-Transformation (von $\varrho$ nach $R$ und von $R$ wieder zurück nach $\varrho$) vollautomatisch durchführt. Nur weil sie diese doppelte Transformation so zuverlässig durchführt, können wir uns voll darauf verlassen, daß das Bild in allen Details (bis auf weiter unten zu besprechende Beugungseffekte) zuverlässig dem Objekt entspricht.

Anders jedoch beim Interferenzversuch nach Fig. 3. Da jeder Detektor nur auf das Amplitudenquadrat $|R|^2$ anspricht, greift er also mit roher Hand in das Gefüge des Wellenfeldes ein und reagiert nur auf den Betrag $|R|$ der Amplitude, nicht aber auf ihre Phase $\delta$. Statt der vollen Amplitude

$$R = |R|\, e^{i\delta} \tag{8}$$

gelangt zur Beobachtung nur die sog. Intensitätsfunktion

$$J = |R|^2 = R\,R^*. \tag{9}$$

Dabei ist $R^*$ konjugiert komplex zu $R$. Es gilt nun, von $J$ auf $R$ zurückzuschließen. Bei lichtoptischen Beugungsversuchen mittels der in Fig. 1 dargestellten Fraunhoferschen Beugungsanordnung ist dieses Problem nicht so aktuell, weil man als Objekte meist irgendwelche zweidimensionale, makroskopisch erkennbare Diaphragmen benutzt (vgl. Fig. 7 und 8). Bei Röntgen-, Elektronen- und Neutroneninterferenzen dagegen sind die Objekte meist atomistische, mit Mikroskopen nicht beobachtbare Strukturen. Mathematisch ändert sich an den Gln. (1) bis (9) nur insofern etwas, als man es nun mit einem dreidimensionalen Problem, insbesondere also mit dreidimensionalen Fourier-Summen bzw. Fourier-Integralen zu tun hat. Als erster hat W. H. BRAGG [*5*] erkannt, daß man die Elektronendichteverteilung in einer Kristallstruktur durch eine Fourier-Reihe (6) errechnen kann (sog. „Fourier-Synthese"), wobei die $\vec{b}_q$ dann die Radiusvektoren der sog. „reziproken Gitterpunkte" des idealperiodischen Kristallgitters sind. Die $J(b_q)$-Werte sind aus den Integralintensitäten der Kristallreflexe über die Ewaldsche Konstruktion (1), durch die ein Geometriefaktor, ein sog. „Lorentz-Faktor", mit ins Spiel kommt, errechenbar. Verbleibt die Lösung des durch (8) und (9) bedingten sog. „Phasenproblems". Diese experimentell nicht zugängliche Phase $\delta$ haben W. L. BRAGG und W. H. BRAGG [*6*] dadurch zu erraten verstanden, daß sie nach der sog. Methode des „trial and error" geeignete Kristallstrukturen versuchsweise in (5) einführten, deren $RR^*(b_q)$-Werte errechneten und feststellten, ob sie mit dem Experiment übereinstimmen. PATTERSON [*31b*] hat aber bewiesen, daß es in gewissen Fällen, vor allem bei komplizierteren Kristallstrukturen, mehrere verschiedene, sog. „homometrische" Lösungen gibt[1]). Zu ihrer Identifikation bildete er nicht die Fourier-Summe (6) von $R$, sondern diejenige von $J = |R|^2$, die die sog. „Patterson-Funktion" [nach PATTERSON (1935)] liefert

$$\mathrm{Patt}\,(\vec{x}) = \sum_q J(\vec{b}_q)\, e^{2\pi i (\vec{b}_q\,\vec{x})}, \tag{10}$$

[1]) Diese Näherung ist also dadurch gekennzeichnet, daß die in den Beobachtungspunkt $D$ bzw. in einen Punkt auf II gelangenden Streustrahlen alle praktisch dieselbe, durch $\vec{s}$ gegebene Richtung haben. Dazu muß der Beobachtungspunkt „im unendlich Fernen" liegen. Andernfalls treten Fresnelsche Beugungserscheinungen auf.

[2]) Dies ist das in der sog. Fraunhoferschen Beugungsanordnung erhaltene sog. Fraunhofersche Beugungsbild, das im Gegensatz zum Fresnelschen Beugungsbild in seinem relativen Verlauf nur vom Streuwinkel $2\vartheta$, nicht aber vom Abstand $r$ vom Streu-Objekt bhängt.

[1]) Homometrische Kristallstrukturen haben also völlig identische Intensitäten $J(b_q)$ in den reziproken Gitterpunkten $b_q$.

die selbst wieder in vielen Fällen auf die Struktur selbst zurückführt und darum in der Kristallstrukturanalyse vor allem von Eiweißen eine außerordentliche Bedeutung erlangt hat.

### III. Die Grundgleichung der Beugungsmikroskopie

HOSEMANN und BAGCHI [*19b—f*] haben bewiesen, daß man zwischen homometrischen Strukturen eindeutig entscheiden kann, wenn man aus der Intensitätsfunktion mehr Informationen zieht, als dies in der konventionellen Kristalltheorie üblich ist[1]). Dies und die Bemerkung, daß alle oben angeführten Gleichungen nicht nur für Kristalle, sondern für beliebige Realstrukturen gültig sind und eine Verbindung zur Abbeschen Linsentheorie herstellen, führt zur Konzeption der sog. „Beugungsmikroskopie". Schon WOLFKE [*37*] und BOERSCH [*3*] hatten darauf hingewiesen, daß man die aus Interferenzversuchen ermittelte $J$-Funktion oder Teile von ihr durch Übertragung auf zweidimensionale Schablonen in einer Fig. 1 entsprechenden lichtoptischen Beugungsanordnung wieder in den $\vec{x}$-Raum zurücktransformieren kann. Diese sog. „Zweiwellenlängenmikroskopie" wurde von BUERGER [*7*] dadurch modifiziert, daß auf die Schablonen nicht $J$, sondern $R$ eingetragen wurde, wozu natürlich die Kenntnis von $\delta$ nötig ist. Diese Phasenschiebung wurde experimentell durch Glimmerplättchen entsprechender Dicke verwirklicht. GABOR [*13a*] schließlich hat die Grundlagen einer sog. „diffraction-microscopy" untersucht, die das Wellenfeld außerhalb der Brennebene II, also im Fresnelschen Gebiet, untersucht und in Teilen durch Diaphragmen und Phasenschieber beeinflußt, so daß dadurch mehr Informationen über das Objekt gewonnen werden können.

Die Beugungsmikroskopie beschäftigt sich nur mit der Fraunhoferschen Beugung, wodurch die mathematischen Zusammenhänge besonders einfach werden. Eine große Rolle spielt das aus der Theorie der Laplace-Transformation bekannte Faltungsprodukt zweier dreidimensionaler Funktionen $g_1$ und $g_2$:

$$\widehat{g_1(\vec{x})\, g_2(\vec{x})} = \int g_1(\vec{y})\, g_2(\vec{x}-\vec{y})\, dv_y. \tag{11}$$

Dabei läuft $\vec{y}$ über den ganzen physikalischen Raum mit dem Volumelement $dv_y$. (5) und (11) sind sog. „uneigentliche Integrale", weil der Bereich, in dem die Integrationsvariable $\vec{x}$ bzw. $\vec{y}$ zu variieren ist, unbegrenzt groß ist. Bei ersterem erscheint $\vec{b}$, bei letzterem $\vec{x}$ als Parameter. Sind $G_1$ und $G_2$ die Fourier-Transformierten von $g_1$ und $g_2$, so ist die Fourier-Transformierte von (11) gegeben durch[2])

$$\mathfrak{F}(\widehat{g_1 g_2}) = G_1 \cdot G_2, \quad \text{falls} \quad \mathfrak{F}(g_1) = G_1(\vec{b}); \quad \mathfrak{F}(g_2) = G_2(\vec{b}). \tag{12}$$

Setzt man speziell $g_1(\vec{x}) = \varrho(\vec{x})$ und $g_2(\vec{x}) = \varrho(-\vec{x})$, so ist $G_1 = R$ und $G_2 = R^*$ und man erhält durch Fourier-Invers-Transformation aus (12)[3])

$$\mathfrak{F}^{-1}(J) = Q(\vec{x}) = \widehat{\varrho(\vec{x})\, \varrho(-\vec{x})} = \overset{2}{\varrho} = \int \varrho(\vec{y})\, \varrho(\vec{x}+\vec{y})\, dv_y. \tag{13}$$

[1]) Dies erfordert allerdings eine größere Meßpräzision. Neben den Intensitätswerten $J(b_q)$ muß man z.B. auch deren Gradienten von $J(b)$ in den reziproken Gitterpunkten $b_q$ messen können, einer praktisch bis heute erst bei lichtoptisch hergestellten Fraunhofer-Diagrammen erprobte Methode.

[2]) Zum Beweis setzen wir hier ganz links (5) und (11) ein. Dann folgt das folgende Doppelintegral

$$\iint g_1(\vec{y})\, e^{-2\pi i (\vec{b}\,\vec{x})}\, g_2(\vec{x}-\vec{y})\, dv_y\, dv_x.$$

Ersetzen wir im Exponenten $\vec{x}$ durch $\vec{y}+\vec{x}-\vec{y}$ und führen als neue Variable $\vec{z} = \vec{x}-\vec{y}$ ein, folgt sofort die rechte Seite von (12).

[3]) Da $\varrho(-\vec{x})$ als Dichteverteilung (cm$^{-3}$) eine reelle Funktion ist, folgt für ihre Fourier-Transformierte

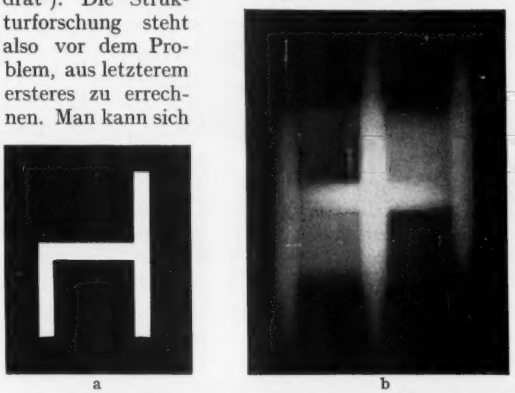
$$\mathfrak{F}(\varrho(-\vec{x})) = \int \varrho(-\vec{x})\, e^{-2\pi i (\vec{b}\,\vec{x})}\, dv_x.$$

Ersetzt man hier die Variable $\vec{x}$ durch $-\vec{z}$, so sieht man, daß der Integrand identisch in $\vec{z}$ konjugiert komplex zum Integranden von (5) und damit auch das Integral konjugiert komplex zu $R(b)$ ist.

Diese sog. $Q$-Funktion ist also nichts anderes als das Faltungsprodukt von $\varrho(\vec{x})$ mit der dazu invers-symmetrischen Funktion $\varrho(-\vec{x})$, kurz auch „Faltungsquadrat" (Symbol $\overset{2}{\sim}$) von $\varrho$ genannt, und entartet für den unbegrenzt großen Idealkristall und nur für diesen in die Patterson-Funktion (10). Ein Kernproblem der Strukturforschung besteht darin, aus $Q$, das alle experimentell zugänglichen Details von $J$ enthält, $\varrho$ selbst zu errechnen! HOSEMANN und BAGCHI [*19a*] nannten den zum Faltungsquadrat inversen Prozeß „Faltungswurzel" (Symbol $\sqrt{\sim}$) und erbrachten für begrenzte, zentrosymmetrische, sonst aber beliebige Strukturen deren Eindeutigkeitsbeweis

$$\varrho(\vec{x}) = \sqrt{\widetilde{Q(x)}}\,. \tag{14}$$

Zur Illustration zeigt Fig. 4 eine zweidimensionale begrenzte Schwarz-Weiß-Struktur ohne Symmetriezentrum und ihr lichtoptisch hergestelltes Faltungsquadrat[1]). Die Strukturforschung steht also vor dem Problem, aus letzterem ersteres zu errechnen. Man kann sich



a b

Fig. 4a u. b. Zur Veranschaulichung der Faltungswurzel [Gl. (14)], a zweidimensionale begrenzte Schwarz-Weiß-Struktur (Stuhl), b ihr lichtoptisch hergestelltes Faltungsquadrat [Gl. (13)] das stets aus dem Interferenzversuch errechenbar ist. Kernproblem der Strukturforschung: Lösung der in $\varrho$ quadratischen Integralgleichung, d.h. Rückschluß von b auf a

vorstellen, daß bei geeigneter mathematischer Behandlung die Lösung dieser in $\varrho$ quadratischen Integralgleichung auch für viele Strukturen ohne Symmetriezentrum möglich sein muß. Es gelingt dann, ohne Methoden nach trial and error in direkter Vorwärtsrechnung nur über observable Größen zum Ziel zu gelangen. Nicht unerwähnt darf bleiben, daß hierzu weit mehr Informationen durch präzise Messung aus dem Beugungsbild in die Auswertung aufgenommen werden müssen, als das bis heute vielfach der Fall ist.

Wir kommen damit auf die schon oben angeschnittene Frage der möglichen Zahl von Informationen zurück, die in der Abbeschen Linsentheorie offensichtlich durch die Größe der Wellenlänge $\lambda$ und der Ein- und Austrittspupillen $P_1$ und $P_2$ gegeben sein muß. Hierzu führt man die Gestaltfunktion $f_a(x)$ und $F_a(b)$ beider Pupillen ein, die definiert sind durch (vgl. [*22*]):

$$\left.\begin{aligned} f_a(\vec{x}) &= \begin{cases} 1 \text{ für alle } \vec{x}\text{-Werte, die im Gesichtsfeld des Mikroskopes liegen,} \\ 0 \text{ für alle anderen } \vec{x}; \end{cases} \\ F_a(\vec{b}) &= \begin{cases} 1 \text{ für alle } \vec{b}\text{-Werte, die innerhalb der Öffnung der Austrittspupille liegen,} \\ 0 \text{ für alle anderen } \vec{b}\text{-Werte.} \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

[1]) Man stellt dazu zwei gleichgeschnittene Schablonen genau parallel zueinander, aber hintereinander in den Strahlengang einer diffus erleuchteten Fläche, auf die anderen Seiten der Schablonen eine Linse. In ihrer Brennebene erscheint das Faltungsquadrat. Näheres bei [*22*], [*23*].

Beide Gestaltfunktionen $f_a$ und $F_a$ sind in zwei Dimensionen, also durch die Durchmesser $x_a$ und $b_a$ der Ein- und Austrittspupille, gegeben [s. Fig. 1 und Gl. (4)]. Ersterer bestimmt, wie gesagt, „das Gesichtsfeld", letzterer „das Auflösungsvermögen" des Mikroskopes. Aber auch im Interferenzversuch nach Fig. 3 spielen beide Größen eine fundamentale Rolle. Diese wird sofort evident, wenn man die Transformierten von (15) einführt durch die Definitionsgleichung

$$f_i(\vec{x}) = \mathfrak{F}^{-1}(F_a); \quad F_i(\vec{b}) = \mathfrak{F}(f_a). \tag{16}$$

Definiert man nämlich analog (12) auch das Faltungsprodukt zweier Funktionen $G_1$ und $G_2$ im $b$-Raum durch

$$\widehat{G_1(\vec{b})\, G_2(\vec{b})} = \int G_1(\vec{c})\, G_2(\vec{b} - \vec{c})\, dv_c, \tag{17}$$

so gilt neben (12) auch noch das folgende „Faltungstheorem"[1])

$$\mathfrak{F}(g_1 g_2) = \widehat{G_1 G_2}, \tag{18}$$

und man erhält für die experimentell zugänglichen Details von $\varrho$, $R$ und $J$ die wichtigen Grundgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \varrho_{\exp}(\vec{x}) &= \widehat{(\varrho(\vec{x})\, f_a(\vec{x}))\, f_i(\vec{x})}; \\ R_{\exp}(\vec{b}) &= \widehat{(R(\vec{b})\, F_a(\vec{b}))\, F_i(\vec{b})}; \\ J_{\exp}(\vec{b}) &= \widehat{(J(\vec{b})\, F_a(\vec{b}))\, F_i(\vec{b})}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Erläutern wir dies an $J_{\exp}$: Durch die endliche Breite der Kollimatorschlitze $Bl$, $Bl$ und des Eingangsspaltes am Detektor $D$ (Fig. 3) wird ein „Kollimatorfehler" erzeugt, der durch eine „Präzisionsfunktion" $F_i(\vec{b})$ gekennzeichnet wird und die bekannte „Spaltverschmierung" usw. erzeugt, die mathematisch durch Faltung von $F_i$ mit der exakten Funktion $J$ errechnet werden kann. Darüber hinaus folgt aus (1), daß $J(\vec{b})$ im Fourier-Raum experimentell nur zugänglich ist innerhalb des durch die sog. „Ewald-Kugel" erfaßten Bereiches $|\vec{b}| \leqq 2/\lambda$. Die Austrittspupille hat im Interferenzversuch also einen durch diese Größe gegebenen Durchmesser. Alle anderen, außerhalb liegenden Details von $J$ werden durch die in (15) definierte Gestaltfunktion $F_a$ von $J$ „weggeschnitten". Dasselbe gilt auch für $R(\vec{b})$. Nach den Gesetzen der Fourier-Transformation besteht zwischen den Schwankungsbreiten[2]) der „Präzisionsfunktionen" $f_i, F_i$, die wir $\delta x_i, \delta b_i$ nennen wollen, und den durch $x_a$ und $b_a$ gegebenen Breiten ihrer Transformierten der Zusammenhang

$$\delta x_i \cdot b_a \sim 1/2\pi; \quad \delta b_i \cdot x_a \sim 1/2\pi. \tag{20}$$

Je größer also die Präzision des Streuversuches (kleines $\delta b_i$), desto größer das Gesichtsfeld $x_a$; je größer der Informationsbereich $b_a$ im Fourier-Raum (kleine Wellenlänge, großer Streuwinkel), desto kleiner die Ungenauigkeit $\delta x_i$ der Strukturbestimmung. Letztere Größe spielt als „Abbrucheffekt" eine große Rolle in der Röntgen-Kristallographie. Das Interessante an den Gln. (19) ist, daß sie sowohl für die Linsenmikroskopie als auch für die Interferenzversuche gelten und bindende Auskunft geben über die Güte der zu gewinnenden Informationen. Wir bezeichnen sie darum als Grundgleichungen einer „Beugungsmikroskopie", gleichgültig, welcher spezieller Versuchsgeräte wir uns bei unseren Beobachtungen bedienen.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die charakteristischen Größen in (20) für verschiedene Beobachtungsgeräte.

Tabelle 1. *Gesichtsfelddurchmesser $x_a$ und Auflösungsvermögen $1/b_a$ verschiedener „Mikroskope"*

| Methode | Bemerkung | $x_a$ (cm) | $1/b_a$ (cm) |
|---|---|---|---|
| Lichtmikroskope | Glaslinsen | — | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| Elektronenmikroskope | elektr.-magn. Linsen | — | $3 \cdot 10^{-8}$ |
| Feldelektronenmikroskope | Kugelstrahlprojektion | — | $1 \cdot 10^{-8}$ |
| Interferenzmikroskope | Elektronen-, Röntgen-, Neutronenstrahlen mit $\lambda \sim 0{,}5$ Å | $10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-9}$ |

Tabelle 2 stellt schematisch die Vorgänge bei den verschiedenen Methoden zusammen.

Tabelle 2. *Mathematisierung von Linsen- und Beugungsmikroskopie*

| Methode | physikalischer Raum | Fourier-Raum | physikalischer Raum |
|---|---|---|---|
| Linsenmikroskopie | $\varrho(\vec{x}) \longrightarrow$ | $R(\vec{b}) \longrightarrow$ | $\varrho(\vec{x})$ |
| Zweiwellenlängenmikroskopie | $\varrho(\vec{x}) \longrightarrow$ | $J(\vec{b}) \longrightarrow$ | $Q^2(\vec{x})$ |
| | | $\downarrow R(\vec{b}) \longrightarrow$ | $\varrho^2(\vec{x})$ |
| Beugungsmikroskopie | $\varrho(\vec{x}) \longrightarrow$ | $J(\vec{b}) \longrightarrow$ | $Q(\vec{x}) \downarrow$ |
| | | | $\downarrow \varrho(\vec{x})$ |
| Methoden nach trial and error | $\varrho(\vec{x}) \longrightarrow$ | $J(\vec{b})$ | |
| | | $\downarrow R(\vec{b}) \longrightarrow$ | $\varrho(\vec{x})$ |

Die dicken Pfeile kennzeichnen die im Gerät vollautomatisch durchgeführten Transformationen, die dünnen Pfeile solche, die sich mittels Rechenmaschinen und von Hand stets durchführen lassen, die punktierten Pfeile aber die infolge des durch (8) und (9) gekennzeichneten Phasenproblems nicht in eindeutiger Vorwärtsrechnung durchführbaren Rechenoperationen. Wenn beim Weg von $Q$ nach $\varrho$ sowohl ein dünner als auch ein punktierter Pfeil eingetragen wurden, so deshalb, weil die Faltungswurzel (14) das Phasenproblem nur zum großen Teil, nicht aber allgemeingültig zu umgehen gestattet.

## IV. Anwendungsbeispiele aus der atomaren Strukturforschung

Als erstes wenden wir die Grundgleichung (19) auf die Kristallstrukturanalyse von NaCl mittels Röntgeninterferenzen an. Fig. 5a zeigt das Ergebnis nach der üblichen Methode durch „Fourier-Synthese" [Gl. (6)]. Die mehr oder weniger rosettenförmigen Niveaulinien gleicher Elektronendichte lassen nicht erkennen, welches hier informationstheoretisch gesicherte Aussagen sind und welches nicht. Jedenfalls steckt in ihnen irgendwie der „Abbrucheffekt", hervorgerufen durch die endliche Ausdehnung der Austrittspupille. Fig. 5b dagegen ist durch Fourier- und Faltungsintegrale von SCHOKNECHT [*33*] nach einer von HOSEMANN und BAGCHI [*19b, c, d*] gegebenen Methode mit Gesamtfehlerangabe errechnet. Nur in Kernnähe [$\delta x_i \lesssim 10^{-9}$ cm, siehe Gl. (20)] im schraffierten Bereich ist keine zuverlässige Information möglich. Der übrige Bereich in den Atomschalen ist völlig gesichert. Fig. 5c zeigt den Verlauf der Elektronendichte zwischen benachbarten $Cl^-$- und $Na^+$-Ionen und die außerordentliche Präzision der Angabe. Die zwischen den Ionen um vier Größenordnungen absinkende

[1]) Alle in dieser Arbeit benutzten Integralgleichungen gelten in der klassischen Funktionentheorie infolge unvermeidlicher Divergenzschwierigkeiten nur für gewisse Klassen von Funktionen. Diese Einschränkung fällt, wenn man den Begriff der Funktion ersetzt durch den des Funktionenkomplexes (s. unten).

[2]) In der Statistik ist die Schwankungsbreite („standard-deviation") $\delta u$ einer Funktion $g(u)$ z. B. definiert durch

$$(\delta u)^2 = \frac{1}{\int g(u)\, du} \int (u^2 - \bar{u}^2)\, g(u)\, du; \quad \bar{u} = \frac{1}{\int g(u)\, du} \int u\, g(u)\, du.$$

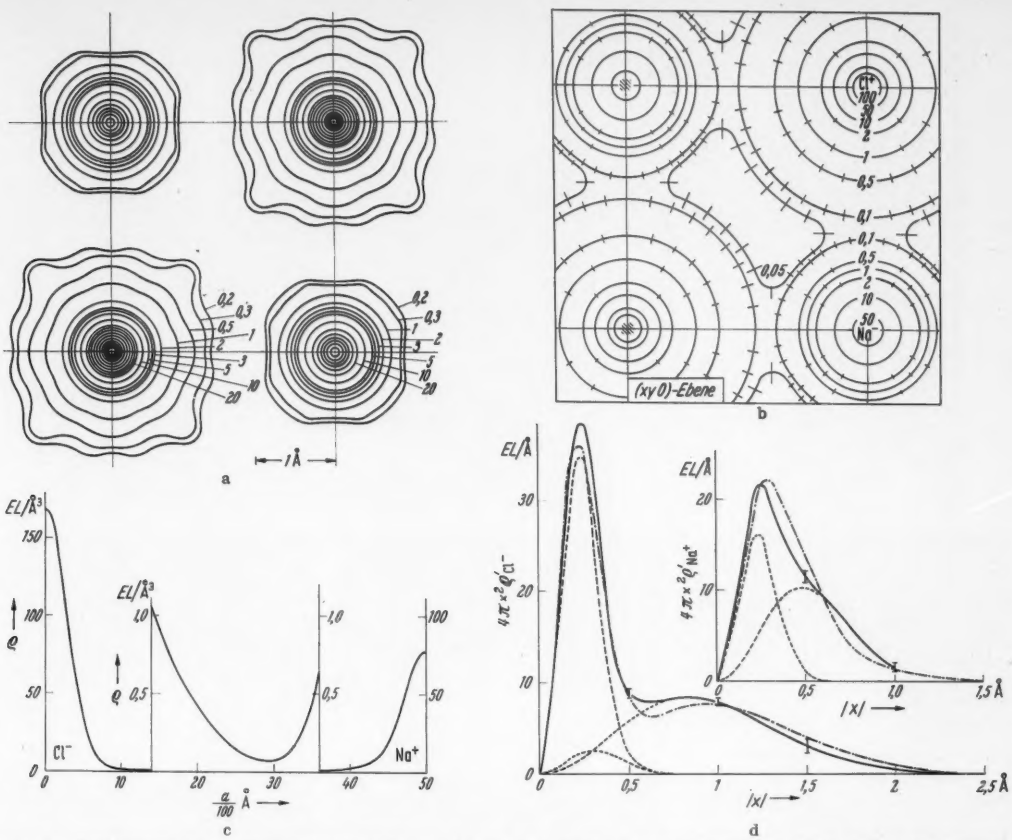



Fig. 5a—d. Bestimmung der Elektronendichteverteilung $\varrho$ des $Cl^-$- und $Na^+$-Ions im Kochsalzkristall mittels Röntgeninterferenzen. a Übliche Errechnung durch „Fourier-Synthese" [Gl. (6)]. Der Abbrucheffekt stört. Die Zahlen geben die Elektronenzahl pro Å³ an. b Errechnung mittels Faltungsintegralen. Die Querbalken geben die Größe des Gesamtfehlers. Die schraffierten Bereiche in Kernnähe sind informationstheoretisch nicht gesichert. c Elektronendichte längs der Verbindungsgeraden benachbarter $Cl^-$- und $Na^+$-Ionen. Im Mittelbereich 100fache Ordinatenvergrößerung. d Elektronendichte $4x^2\,\varrho(x)$, wellenmechanisch (—·—) und experimentell (---). Die Unterschiede in der äußersten Schale rühren von der Polarisation durch die Nachbarionen her, die in der wellenmechanischen Rechnung nicht berücksichtigt ist und von FAJANS und JOOS vorausgesagt wurde

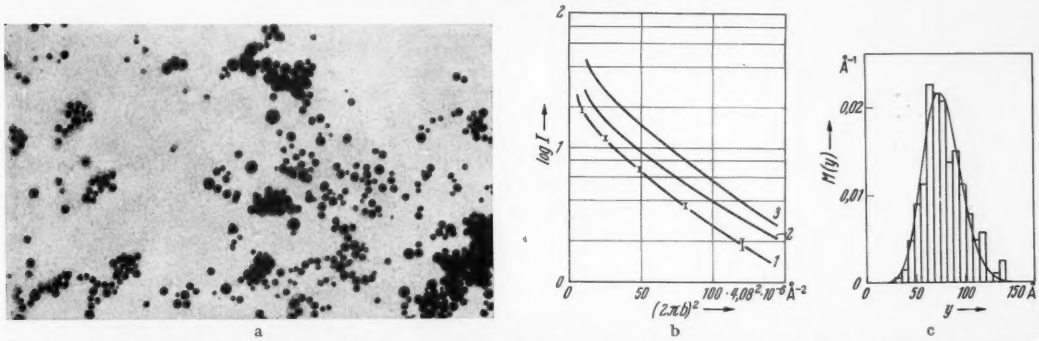
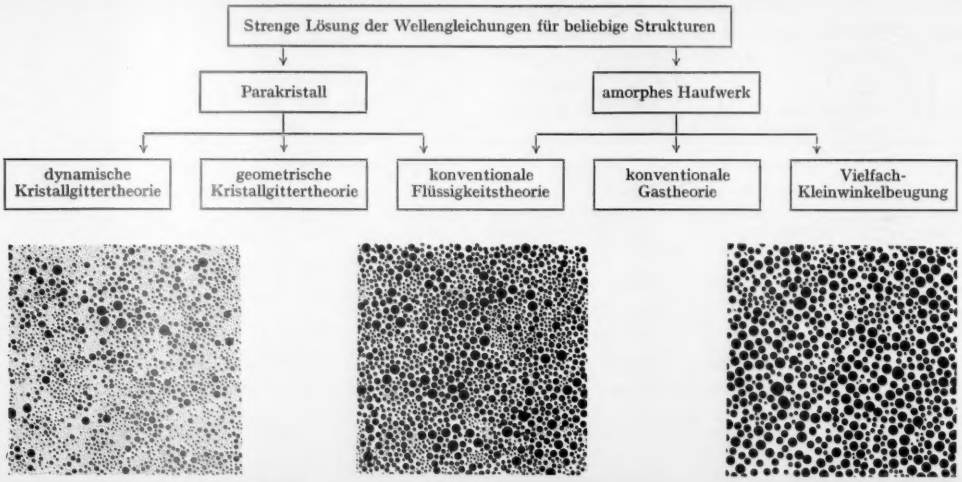


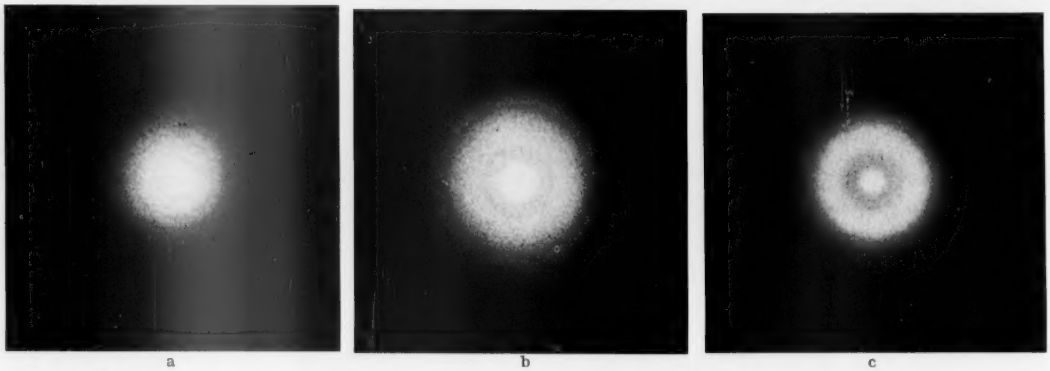

Fig. 6a—c. Strukturanalyse des kolloiden Goldsoles Aurolumbal. a Aufnahme im Elektronenmikroskop (D'ANS und TOCHTERMANN [29]). Vergr. 90000fach. (1000 Å entspr. ~11 mm). b Intensitätsfunktion der Röntgen-Kleinwinkel-Streuung. c Massenhäufigkeit $M(y)$ der Partikelradien $y$, röntgenographisch durch Transformation (---) und elektronenoptisch durch Auszählen (Stufenkurve) gewonnen

Elektronendichte kennzeichnet den heteropolaren Charakter der ionischen Bindung in NaCl. Fig. 5d zeigt die Abweichung des experimentellen Ergebnisses von den wellenmechanischen Berechnungen von HARTREE und HARTREE [*15*], die ja nur für isolierte Ionen durchgeführt sind. In der äußersten Schale ist demnach das $Cl^-$-Ion im Gitterverband aufgebauscht, das $Na^+$-Ion dagegen komprimiert, womit ein von FAJANS und JOOS [*11*] aus refraktometrischen Messungen erschlossenes Phänomen strukturell nachgewiesen ist. Es ist zu erwarten, daß diese Methode weitere Informationen über die Natur der chemischen Bindung liefern wird.

Aber auch über Form, Größe und Größenverteilung kleinster kolloider Teilchen liefern die Röntgeninterferenzen zuverlässige Informationen. Fig. 6a zeigt die

Tabelle 3. *Zusammenhang zwischen atomaren Strukturtheorien und ihren Interferenzen*



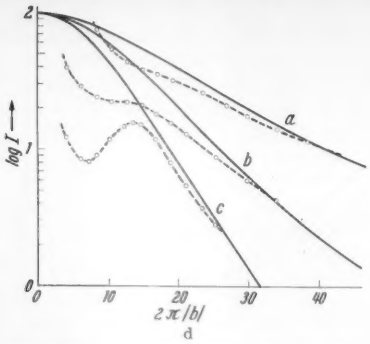




Fig. 7a—d. Polydisperse, amorphe Haufwerke als Brücke zwischen Gasinterferenzen (a) und Flüssigkeitsinterferenzen (c), gezeigt an zweidimensionalen Modellstrukturen und ihren Fraunhoferschen Beugungsbildern mit grünem Hg-Licht [25]. Die Packungsdichte $\varepsilon^2 = 0{,}5$, die Polydispersität $g$ beträgt 0,75 in (a), 0,42 in (b) und 0,3 in (c). d Mikrophotometerkurven der Intensitätsfunktionen. Sie beweisen die Richtigkeit von Gl. (21). Modell b genügt der Grenzbedingung von Gl. (22)

elektronenmikroskopische Aufnahme eines hoch verdünnt aufgeschlemmten Goldsols. Fig. 6b seine im Röntgen-Kleinwinkelgebiet ($2\vartheta \lesssim 1°$) liegende Intensitätsfunktion $J_{\exp}$ und Fig. 6c die hieraus nach einer neuen Interferenztheorie[1]) errechnete Massenhäufigkeitsverteilung $M(y)$ (Å$^{-1}$) der Partikelradien $y$. Die Übereinstimmung mit der durch Auszählung aus Fig. 6a gewonnenen Stufenstatistik ist ausgezeichnet. Bedenkt man, daß die Röntgenmethode einer derartigen oft sehr mühseligen Auszählung nicht bedarf, sondern die ganze Statistik mit einem Schlag durch eine einzige Transformation liefert und zudem auch auf kolloide Systeme anwendbar ist, deren Partikel sich nicht wie in Fig. 6a isolieren lassen, so wird man ihre Bedeutung für die Kolloid-Chemie ermessen können.

[1]) Gemeint ist die Theorie des „polydispersen Haufwerks". Siehe z.B. [18a, b, c], [25].

### V. Allgemeine Strukturtheorien

Ein anderes Ergebnis beugungsmikroskopischer Studien ist die Tatsache, daß es gelungen ist, verallgemeinerte und leicht errechenbare Strukturtheorien zu finden, die die bekannten als entartete Sonderfälle enthalten. So schlägt z.B. die schon oben erwähnte Interferenztheorie des polydispersen Haufwerks eine Brücke zwischen der konventionalen Gastheorie, die sich auf Arbeiten von DEBYE [8] und EHRENFEST [9] gründet, und der konventionellen Flüssigkeitstheorie, die von ZERNICKE und PRINS [38] und ORNSTEIN und ZERNICKE [30] begründet wurde. Oder die gleichfalls oben schon erwähnte Theorie des Parakristalls[1]) schlägt eine Brücke zwischen der ebengenannten Flüssigkeitstheorie und der von v. LAUE [27]

[1]) Siehe hierzu [18b, c], [22], [24].

begründeten Interferenztheorie des sog. „idealen Mosaikkristalls". Ebenso läßt sich eine Brücke schlagen zwischen dieser sog. geometrischen und der sog. dynamischen Kristalltheorie, die auf EWALD [*10b, c*] zurückgeht[1]). Diese allgemeineren Theorien lassen, durch hinreichende und notwendige Bedingungen gekennzeichnet, die Gültigkeitsgrenzen der bekannten Theorien leicht erkennen und kommen damit dem Problemkreis der „Realstrukturen" schon erheblich näher. Tabelle 3 gibt einen Überblick über den Zusammenhang zwischen den einzelnen Strukturtheorien.

Fig. 7 zeigt an zweidimensionalen Strukturen und ihren lichtoptisch hergestellten Fraunhoferschen Beugungsbildern, wie die Theorie des amorphen polydispersen Haufwerks je nach Wahl der Strukturparameter in die Flüssigkeits- oder Gastheorie entartet. Ist $\Delta y$ die statistische Schwankung (standard deviation) der Teilchenradien, $\bar{y}$ ihr massenstatistischer Mittelwert und $\varepsilon^2$ die Packungsdichte der Teilchen, so kommt es in „amorphen" Gittern nur auf die folgende Relation an

$$\left.\begin{aligned} & g \gtreqless \varepsilon^2, \quad \text{wo} \quad g = \frac{\Delta y}{\bar{y}} \\ \text{und} \quad & \Delta y = \sqrt{\overline{y^2} - \bar{y}^2}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Im Grenzfall des Gleichheitszeichens, wo wie in Fig. 7b die sog. „Polydispersität" $g$ gleich ist der Packungsdichte, hat die Intensitätsfunktion einen Wendepunkt mit

$$\frac{dJ}{db} = 0, \quad \text{falls} \quad g = \varepsilon^2 \tag{22}$$

(siehe Kurve $b$ in Fig. 7d). Ist $g$ größer als $\varepsilon^2$, nimmt die Kleinwinkelstreuung monoton mit wachsendem $b$ ab (Fig. 7a), im anderen Fall tritt ein „Flüssigkeitsring" auf (Fig. 7c). Wie Fig. 6 zeigte, vermag diese Theorie bindende Aussagen über $g$ und $\varepsilon^2$ zu machen und zeigt, daß der Begriff „Gas" und „Flüssigkeit" in vielen Fällen strukturell nichtssagend wird[2]).

In Fig. 8a ist ein zweidimensionaler Parakristall und sein Beugungsbild wiedergegeben. Im Gegensatz zum Kristallgitter (Fig. 8b) schwanken nun die Kantenvektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ der parakristallinen Gitterzelle von Zelle zu Zelle mit einem Minimum an Korrelationen. Ist $H_k(\vec{x})$ die Häufigkeit, mit der der Vektor $\vec{a}_k = \vec{x}$ im parakristallinen Gitter vorkommt ($k = 1; 2; 3$ im dreidimensionalen Fall), so errechnet sich die Abstandsstatistik zwischen zwei durch $p_1$ Vektoren $\vec{a}_1$ und $p_2$ Vektoren $\vec{a}_2$ und $p_3$ Vektoren $\vec{a}_3$ getrennten Gitterpunkten durch das folgende Faltungsprodukt[3])

$$H_{p_1 p_2 p_3}(\vec{x}) = \overbrace{H_1 H_1 H_1 \ldots}^{p_1 - 1\,\text{mal}} \overbrace{H_1 H_2 H_2 \ldots}^{p_2\,\text{mal}} \overbrace{H_2 H_3 H_3 \ldots}^{p_3\,\text{mal}} H_3.$$

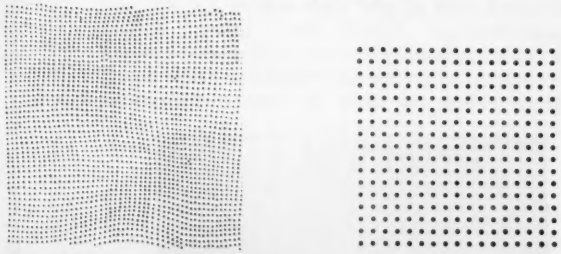
[1]) Vgl. hierzu [*18d*].

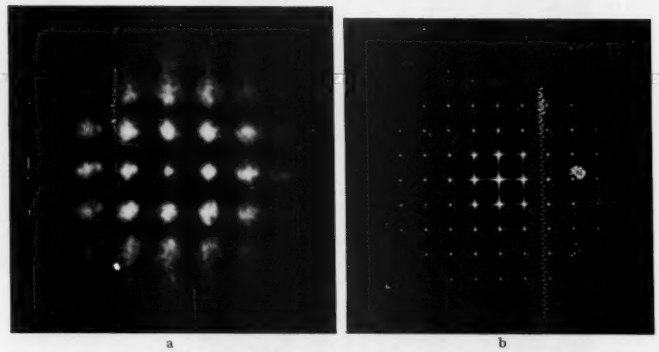
[2]) So ist z. B. die Struktur in Fig. 7a weder wie die Gasmolekeln sehr dünn gepackt, noch vollführen die Partikeln wie die Gasatome zeitlich ungeordnete Bewegungen. Dennoch läßt sich die Intensitätsfunktion wie die eines Gases errechnen. Näheres siehe [*25*].

[3]) Diese Gleichung gilt nur unter Vernachlässigung gewisser Korrelationsterme. Sie ist in vielen Fällen eine gute erste Näherung. Näheres siehe [*21*].

Die Gesamtstatistik $z(\vec{x})$ aller Gitterpunkte ist also gegeben durch

$$z(\vec{x}) = \sum_{p_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{p_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{p_3=-\infty}^{+\infty} H_{p_1 p_2 p_3}(\vec{x}). \tag{23}$$





a b

Fig. 8a u. b. Der Parakristall als Brücke zwischen Kristallen und Flüssigkeiten, gezeigt an zweidimensionalen Modellstrukturen und ihren Fraunhofer-Interferenzen [*4*]. a Parakristall mit Interferenzen vom Kristall-, Flüssigkeits- und Gastyp. b Kristall als entarteter Sonderfall von a

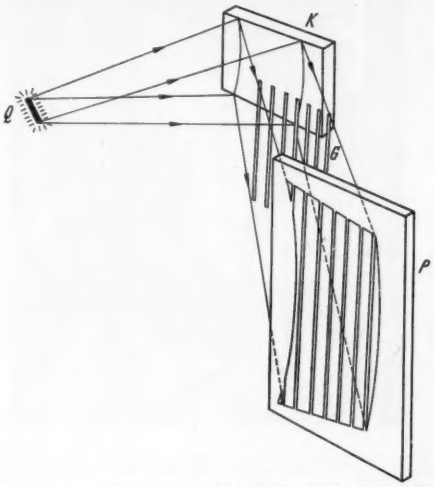



Fig. 9. Prinzip der Parallelstrahlmethode (perspektivisch). Der strichförmige Fokus $Q$ liegt in der Reflexionsebene. $K$ Prüfling (Realkristall), $G$ Drahtgitter. $P$ Photoplatte mit Diagramm eines völlig idealen Kristalls

Dieses ist offensichtlich ein „Faltungspolynom". Seine Fourier-Transformierte läßt sich mittels des Faltungssatzes (12) sehr leicht errechnen und liefert den sog. parakristallinen Gitterfaktor. Der Kristall entartet aus (23) dadurch, daß die drei Koordinationsstatistiken $H_k$ Punktfunktionen werden, also nur für $\vec{x} = \vec{a}_k$ von Null merklich verschiedene Werte haben. Dann

entartet der parakristalline Gitterfaktor in denjenigen der konventionalen Kristalltheorie. Fig. 8b stellt diesen Entartungsfall dar. Nun haben im Gegensatz zu Fig. 8a alle „Reflexe" denselben relativen Intensitätsverlauf, und es gibt nicht wie in Fig. 8a auch „flüssigkeitsartige" Reflexe und „diffuse" Reflexe bis herab zu „gasartigen" oder „amorphen" Intensitätsbereichen (bei großen Streuwinkeln). Diese Strukturtheorie besitzt vor allem für Hochpolymere, aber auch für niedermolekulare sog. „amorphe" Stoffe eine Bedeutung[1]).

Überhaupt spielen Faltungspolynome in der Strukturtheorie und bei der Berechnung der an atomaren Strukturen gebeugten Wellenfelder eine sehr große Rolle. Ein solches Faltungspolynom stellt z. B. die Brücke her zwischen geometrischer und dynamischer Kristall-Interferenztheorie. Die experimentelle Untersuchung der Röntgenbeugung an Realkristallen wird im Verein hiermit detailliertere Informationen über die Realstruktur der Kristalle liefern. Eine neuartige experimentelle Anordnung zeigt Fig. 9[2]). Im Gegensatz zu den üblichen Anordnungen liegt hier der Strichfokus der Strahlenquelle in der Reflexionsebene. Dadurch läßt sich mit einer einzigen Aufnahme bei stehendem Kristall eine mehrere cm² große Oberfläche mit einem Schlag stigmatisch abbilden. Stellt man zudem zwischen Kristall und Photoplatte noch ein aus dünnen Metalldrähten bestehendes Gitter, so kann man aus der Verbiegung dieser Schatten die Verwerfung der „Netzebenen" und aus der Schärfe der

Fig. 10a—d. Röntgendiagramme nach Fig. 9 [2]. Fig. a—c in Reflexion, Fig. d in Durchstrahlung. a „Sehr guter" Kalkspat. Ideal ist er nur oben rechts. b Glimmer. c Bestmöglicher NaCl-Kristall. d „Verhältnismäßig schlechter" Germanium-Einkristall mit „vielen" Versetzungen

[1]) Näheres hierzu vgl. [18f], [4].

[2]) Näheres siehe [2], [2a].

Schatten die mittlere Größe der Mosaikblöckchen berechnen. Fig. 10a zeigt das so in Reflexion gewonnene Photogramm eines „sehr guten" Kalkspat-Einkristalls. Die verhältnismäßig schwache Reflexion in der oberen rechten Partie zeigt, daß nur sie völlig idealkristallin ist. Die weißen Linien geben Kunde von Gitterversetzungen. In der unteren linken Partie liegt eine ausgesprochene „ideale" Mosaikstruktur vor. Fig. 10b zeigt gleichfalls in Reflexion einen Glimmer-Einkristall. Die hier deutlich verkrümmten Schattenlinien der Drähte geben Kunde von der Verbiegung der Netzebenen. Außerdem erkennt man Gaseinschlüsse, die zum großen Teil lichtoptisch nicht wahrnehmbar sind. Fig. 10c zeigt wieder in Reflexion einen Kochsalz-„Einkristall". Obwohl ein besonders gutes Exemplar ausgewählt wurde, erkennt man die außerordentlich große Verschwenkung großer Gitterbereiche, die selbst alles andere als idealkristallin sind. Fig. 10d zeigt schließlich in Durchstrahlung einen Germanium-Einkristall. Die längs gewisser Gitterlinien auftretenden Schatten stammen von Versetzungslinien, die in diesem Exemplar in großer Zahl vorkommen.

### VI. Weitere Anwendungsbeispiele

Über den Rahmen der atomaren Strukturforschung hinaus eröffnen die Grundgleichungen (19) ein weites Anwendungsgebiet in Mathematik und theoretischer Physik. Hierzu sollen nun einige Stichworte gegeben werden. Hatten wir bisher in der Beugungsmikroskopie von einem realen Mikroskop gesprochen (s. Tabelle 1) oder von Möglichkeiten, dieses durch andere Methoden zu ergänzen (s. Tabelle 2), so wollen wir nun einige grundsätzliche Folgerungen aus den Gln. (19) ziehen.

*a) Reine Mathematik.* In der gebräuchlichen Mathematik ist eine Funktion $R$ der Variablen $b$ dann und nur dann wohl definiert, wenn jedem rationalen oder irrationalen reellen oder komplexen $b$ ein und nur ein, höchstens aber eine endliche Zahl von Funktionswerten $R(b)$ zugeordnet ist. Wir behaupten, daß dieser Funktionsbegriff — wenigstens für die Anwendung in der exakten Naturwissenschaft — zu starr und zu eng ist. Es genügt uns, die Funktion $R$ in einem endlichen, durch die Gestaltfunktion $F_a$ gegebenen „Meßbereich" zu kennen, wobei wir den Radius $b_a$ dieses Bereiches natürlich nach Belieben groß wählen können. Es genügt uns auch, gewisse Integraleigenschaften der Funktion $R$ in kleinen, durch $1/x_a$ gegebenen Bereichen zu kennen, ohne daß uns die Funktion für *jedes* $b$ bekannt ist, wobei wir auch hier wieder $x_a$ beliebig groß wählen können. Während in (20) aber die Größen $b_a$, $x_a$ Eigenschaften irdischer Meßinstrumente (nämlich die Durchmesser ihrer Pupillen $P_1$ und $P_2$) waren, können wir diese Größen nun im Gedankenexperiment beliebig groß wählen, weit größer, als sie irgendeine Gerätetechnik je wird realisieren können. Wir haben uns damit eine geistige Waffe geschaffen, die feiner geschliffen ist als jedes irdische Hilfsmittel und uns in Stand setzt, mathematische Schwierigkeiten zu überwinden, die ohne dies nur mittels tiefgründiger Erweiterungen des klassischen Funktionsbegriffes möglich sind[1]). Die Observable $R_{\text{exp}}$ in einem irdischen Experiment ersetzen wir nun durch den sog. „Funktionenkomplex" $R$ eines beliebig guten Meßgerätes und definieren [*19b—f*]

$$R(b) = \lim_{x_a \to \infty} \lim_{b_a \to \infty} (R_n \widehat{F_a}) \widehat{F_i}. \tag{24}$$

Dabei können sich die „individuellen" Funktionen $R_n(b)$ durchaus durch Eigenschaften außerhalb des Meßbereiches ($|b| > b_a$) und innerhalb „Nullumgebungen" ($|\delta b| < 1/x_a$) voneinander unterscheiden. Obwohl also

$$R_1 \neq R_2 \neq R_3 \neq \cdots R_n \neq R_{n+1} \neq \cdots \tag{25}$$

ist, gehören sie alle zum selben, durch $R$ gegebenen Funktionenkomplex, den man natürlich ebensogut durch eines der zahlreichen zum selben Komplex gehörigen $R_n$ definieren kann. Man wird sich aus der unendlichen Mannigfaltigkeit der $R_n$ vorteilhafterweise ein besonders handliches heraussuchen, ist aber keinesfalls dazu gezwungen. Alle $R_n$ sind zwar nicht identisch, aber doch „äquivalent". Ein Beispiel ist der Funktionenkomplex der sog. Punktfunktionen $P(b)$, die definiert sind durch $\widehat{PF_i} = F_i$. Es sind dies also Funktionen mit einer Halbwertbreite, die klein ist gegen $1/x_a$, und einem „auf 1 normierten" Wert des Volumintegrals. Ihre Transformierte ist innerhalb des Meßbereiches $f_a$ nicht merklich vom Wert 1 unterscheidbar, außerhalb aber beliebig vorgegeben. Zu diesem Funktionenkomplex gehört auch die Diracsche $\delta$-Funktion.

Auf diesen Grundlagen läßt sich eine neue sog. „Funktionenalgebra" aufbauen, die alle in der mathematischen Physik bekannten Divergenzschwierigkeiten und Mehrdeutigkeiten bei der Vertauschung von Integrationsprozessen überwindet. Der Begriff des „Punktförmigen" und „Unendlich-Fernen" ist fortan kein absoluter mehr, sondern ein relativer, relativ nämlich zu den Größen $x_a$, $b_a$ und ihren Reziproken. Beugungsmikroskopisch ist die konventionelle Mathematik dadurch gekennzeichnet, daß sie statt des Grenzüberganges (24) von vornherein, also höchst willkürlich, $1/x_a$ und $1/b_a$ identisch Null setzt.

*b) Informationstheorie.* Es läßt sich beweisen, daß jegliches physikalisches Meßgerät durch zwei Größen $x_a$, $b_a$ gekennzeichnet werden kann. Die Grundgleichungen (19) geben also Auskunft über die experimentell beobachtbaren Details irgendwelcher Vorgänge. Damit vermitteln sie einen bequemen Zugang zu der von SHANNON [*32*], WIENER [*36*], GABOR [*13*], MEYER-EPPLER [*28*] u.a. geschaffenen Informationstheorie und Kommunikationstheorie, die sich in erster Linie mit nachrichtentechnischen und lichtoptischen Problemen befassen. Insbesondere errechnet sich aus (19) die Zahl $N$ der mindestens gewinnbaren Informationen, die ein Gerät vorgegebener Meßbereich-Gestaltfunktionen $f_a$, $F_a$ bei sachlicher Benutzung zu vermitteln vermag, zu

$$N = 2 \int f_a(\vec{x})\, dv_x \int F_a(\vec{b})\, dv_b - 1. \tag{26}$$

(Die Vektoren $\vec{x}$, $\vec{b}$ können hier auch vierdimensional sein, also die Ortszeit und Frequenz mit umfassen.)

*c) Quantentheorie.* Nutzt man die Erkenntnisse von Ziffer VIa und VIb aus, so kann man ohne Divergenzschwierigkeiten die die Quantentheorie beherrschenden Wellengleichungen integrieren, wobei

[1]) Erwähnt sei z.B. die Theorie der „generalized functions" von TEMPLE [*35*] oder die Theorie der „distributions" von SCHWARTZ [*34*], welche alle eine Mannigfaltigkeit von Funktionen zu einem sog. Funktional zusammenfassen.

sich einige interessante Freiheitsgrade (Integrationskonstanten und Integrationsfunktionen) ergeben, über die man, ohne in Widerspruch mit der Erfahrung zu geraten, in verschiedener Weise verfügen kann. Auch hier treten die Lösungen wieder in Form eines Faltungspolynoms auf, das die Atomstruktur und das auf sie einfallende Wellenfeld explicite enthält.

Aus beiden folgt die strenge Lösung für das sekundäre Wellenfeld, das sowohl Fluoreszenz- als Compton- als Thomson-Strahlung enthält. Letztere führt bekanntlich zu den oben beschriebenen Interferenzerscheinungen, die die Basis der atomaren Strukturforschung bilden. Wie schon oben angedeutet, bedarf man oftmals zur Entschlüsselung der Strukturen der Kenntnis der Phase $\delta$ [s. Gl. (8)] und kann diese über die Faltungswurzel (14) auch wirklich vielfach errechnen. Es ist nun interessant zu wissen, daß HEISENBERG [*16*] bei der Analyse der Fluoreszenzstrahlung (die ein Studienobjekt der sog. „Spektroskopie" ist) eine sog. „Matrizenmechanik" begründet hat, die ein wesentliches Fundament der heutigen Quantentheorie wurde. Diese aber rechnet die Phase $\delta$ und manche andere Struktureigenschaften zu den sog. „verborgenen Parametern".

Im Besitz jener überaus handlichen „Funktionenalgebra" vermögen wir nun diese einer raffinierteren Strukturanalyse durchaus nicht immer verborgenen Parameter den oben genannten Integrationsgrößen gegenüber zu stellen und erkennen auf einmal, daß die heutige Quantentheorie freilich ein prächtig in sich geschlossenes System darstellt[1]), daß es aber experimentelle Notwendigkeiten und theoretisch mögliche Freiheitsgrade (Integrationsgrößen) gibt, das allzu kurz gewordene Prokrustes-Bett der heutigen „Observablen" zu sprengen und durch die in der Beugungsmikroskopie definierten experimentell beobachtbaren Details im Sinne von Gl. (19) zu ersetzen.

Man kann beweisen, daß diese zu enge heutige Definition der „Observablen", die notwendig auf die Forderung nach „Eichinvarianz" aller quantentheoretischen Gleichungen führt, notwendig auch zur Folge hat, daß in der heutigen Quantentheorie das Kausalitätsprinzip verloren gehen mußte [*18e*]. Ein weiterer Grund hierfür besteht darin, daß man auch den Begriff des „Massenpunktes" der klassischen Mechanik in der Quantenmechanik aufgeben mußte. Dieser läßt sich aber zwanglos in etwas erweiterter Form wieder einführen [*19g*].

Bedenkt man dies alles, so erkennt man, daß die als „Beugungsmikroskopie" bezeichnete, durch (19) definierte Betrachtungsweise nicht nur Brücken zwischen allen bekannten Interferenztheorien geschlagen hat (Tabelle 3) und nicht nur dabei ist, solche auch zwischen klassischer und moderner Mathematik zu schlagen[1]), sondern uns auch in die Lage setzen wird, die gesamte Physik eines Tages wieder von einem einheitlichen, klassisch zu nennenden Standpunkt aus zu traktieren.

[1]) In einem Brief vom 9. 8. 54 an den Verfasser schrieb A. EINSTEIN: „Die jetzige Quantentheorie ist in gewissem Sinne ein prächtig in sich geschlossenes theoretisches System, das aber nach meinem Gefühl nicht durch *Ergänzen* zu einer Individualtheorie gemacht werden kann, so wenig man z.B. die Newtonsche Gravitationstheorie der Äquivalenz von Beschleunigung und Schwerefeld allgemein relativistisch machen kann durch *Ergänzen*. Irgendwie wird man von *unten* bauen müssen, so hart es offenbar ist."

## Literatur

[*1*] ABBE, E.: Ges. Abhandlungen. Jena: Gustav Fischer 1904. [*2*] BARTH, H.: Z. Naturforsch. **13a**, 680 (1958). — [*2a*] BARTH, H., u. R. HOSEMANN: Z. Naturforsch. **13a**, 792 (1958). — [*2b*] BERG, W.: Naturwiss. **19**, 391 (1931). — [*3*] BOERSCH, H.: Z. techn. Physik **19**, 337 (1938). — [*4*] BONART, R.: Z. Kristallogr. **109**, 296, 309 (1957). — [*5*] BRAGG, W.H.: Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **215**, 253 (1915). — [*6*] BRAGG, W.H., u. W.L. BRAGG: Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **89**, 277 (1913). — [*7*] BUERGER, M.J.: Proc. Nat. Acad. Soc. **27**, 117 (1941). — [*8*] DEBYE, P.: Ann. Physik **46**, 809 (1915). — [*9*] EHRENFEST, P.: Proc. Amsterd. **17**, 1184 (1915). — [*10*] EWALD, P.P.: a) Physik. Z. **14**, 465 (1913); b) Ann. Physik **54**, 517 (1917); c) Z. Physik **2**, 332 (1920). — [*11*] FAJANS, K., u. G. JOOS: Z. Physik **23**, 1 (1924). — [*12*] FRIEDRICH, W., P. KNIPPING u. M. LAUE: Ber. bayer. Akad. Wiss. **1912** 303. — [*13*] GABOR, D.: „Light and Information" und „Collec ing Information on partially known objects" in: Proceedings of a Symposium on Astronomical Optics and Related Subjects. Amsterdam: North-Holland Publishing Comp. 1956. — [*14*] GOSH, P.K.: Bull. Calcutta Math. Soc. **49**, 25 (1957). — [*15*] HARTREE, D.R., u. W. HARTREE: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **166**, 450 (1938). — [*16*] HEISENBERG, W.: Z. Physik **33**, 879 (1925). — [*17*] HERMANS, J.J.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **63**, 5 (1944). — [*18*] HOSEMANN, R.: a) Z. Physik **113**, 751; **114**, 133 (1939); b) Z. Physik **128**, 1, 465 (1950); c) Kolloid. Z. **117**, 13 (1950); d) Physik. Verh. **8**, 187 (1957); e) Naturwiss. **41**, 440 (1954). — [*19*] HOSEMANN, R., u. S.N. BAGCHI: a) Acta. crystallogr. **5**, 749 (1952); b) Acta crystallogr. **6**, 404 (1953); c) Nature [London] **171**, 795 (1953); d) Z. Physik **135**, 50 (1953); e) Z. Physik **137**, 1 (1954); f) Acta crystallogr. **7**, 237 (1954); g) Z. Physik **142**, 334 347, 363 (1955). — [*20*] HOSEMANN, R., u. R. BONART: Z. Physik **146**, 350 (1956). — [*21*] HOSEMANN, R., R. BONART u. G. SCHOKNECHT: Z. Physik **146**, 588 (1956). — [*22*] HOSEMANN, R., W. KAST u. G. SCHOKNECHT: Lichtoptische Herstellung und Diskussion der Faltungsquadrate parakristalliner Gitter. Forschgsber. 173, Wirtsch. Min. Nordrhein-Westfalen. Köln-Opladen: Westdeutscher Verlag 1956. — [*23*] HOSEMANN, R., F. MOTZKUS u. G. SCHOKNECHT: Fortschr. Physik **2**, 1 (1954). — [*24*] HOSEMANN, R., u. G. SCHOKNECHT: Z. Naturforsch. **12a**, 932 (1957). — [*25*] JOERCHEL, D.: Z. Naturforsch. **12a**, 123, 200 (1957). [*26*] KIRCHHOFF, G.R.: Vorlesungen über mathematische Optik. Leipzig: Teubner 1891. — [*27*] LAUE, M. v.: Jb. Radioakt. u. Elektron. **11**, 308 (1914). — [*28*] MEYER-EPPLER, W.: Optik **1**, 465 (1946). — [*29*] MOTZKUS, F.: Untersuchung kolloider Systeme auf Partikelgröße und Polydispersität mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung. Diss. Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg 1957. — [*30*] ORNSTEIN, L.S., u. F. ZERNICKE: Proc. Amsterd. **17**, 793 (1914). — [*31*] PATTERSON, A.L.: a) Z. Kristallogr. **90**, 517 (1935); b) Physik. Z. **65**, 195 (1943). — [*32*] SHANNON, C.E.: The Mathematical Theory of Communication. Urbana: The Univ. of Ill. Press 1949. — [*33*] SCHOKNECHT, G.: Z. Naturforsch. **12a**, 983 (1957). — [*34*] SCHWARTZ, L.: Theorie Distribution. Paris: Hermann 1951. — [*35*] TEMPLE, G.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **228**, 175 (1955). — [*36*] WIENER, N.: Extrapolation, Interpolation and Smoothening of Stationary Time Series. New York: John Wiley & Sons Inc. 1950. — [*37*] WOLFKE, W.: Physik. Z. **21**, 495 (1920). — [*38*] ZERNICKE, F., u. J.A. PRINS: Z. Physik **41**, 184 (1927).

*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem*

Eingegangen am 12. August 1959

[1]) Auf diesen Zusammenhang weist GHOSH [*14*] hin.

# Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

### On the Production of the Joshi Effect in the Infra-red

MOHANTY[1]) studying the Joshi effect[2]) $\pm\Delta i$, an instantaneous and reversible photovariation ($+\Delta i$, enhancement and $-\Delta i$, diminution) of the discharge current $i$ in a (glass) Siemens' ozoniser containing purified oxygen at 308 mm Hg, observed $-\Delta i$ of 63% near the threshold potential $V_m$[3]) with unfiltered carbon arc radiations and when these radiations were filtered through 1 cm thickness of a 7·5% solution of iodine in carbondisulphide, $-\Delta i$ decreased to 0·6 to 1·4%; this last was ascribed tentatively to the influence of the near infra-red. The present note reports the author's observations of $\pm\Delta i$ in halogens using a source comprising of a standard 76 volt insulcon glower ($1\frac{3}{8}''$ overall length by 0·056″ thickness) that emits infra-red rays and Polaroid XRX infra-red filters[4]) which are infra-red transmitting, absorbing visible and non-polarizing. Of particular significance is that the XRX 10 Polaroid infra-red filter[4]) was used in the present investigations, because of its effective visual transmittance of less than $10^{-7}$%.

In an ozoniser filled with chlorine at a pressure of 120 mm Hg at a temperature of 20° C and excited by A. C. potentials of commercial frequency and obtained from the secondaries of a H. T. transformer, at an applied potential $V = 4{\cdot}8$ kV ($V_m = 4{\cdot}7$ kV) the unfiltered radiations from the standard 76 volt insulcon glower produced $+\Delta i = 73{\cdot}3$% and when the visible radiations were filtered off by interposing XRX 10 between the insulcon glower and the ozoniser, $+\Delta i = 6{\cdot}7$% due only to the infra-red was observed. At $V = 5{\cdot}34$ kV, the unfiltered radiations produced $-\Delta i = 18{\cdot}8$% whereas interposing the filter XRX 10 in the path of the radiations inverted $-\Delta i$ to $+\Delta i$; this last was found to be 9·4% and indicated the frequency inversion of $+\Delta i$ to $-\Delta i$. $-\Delta i = 31$% observed at $V = 6{\cdot}4$ kV with unfiltered radiations decreased to 11·3% when only the filtered infra-red was allowed to fall on the ozoniser.

In another ozoniser filled with bromine vapour at its vapour pressure at 30° C, $+\Delta i = 100$% at $V = 3{\cdot}2$ kV ($V_m = 3{\cdot}1$ kV) and with unfiltered radiations from the insulcon glower decreased to 10% when irradiated only with the filtered infra-red. At $V = 5{\cdot}34$ kV, $-\Delta i = 17{\cdot}8$% with unfiltered rays inverted to $+\Delta i = 7{\cdot}0$% when the visible was filtered off. $-\Delta i = 28{\cdot}7$% at $V = 6{\cdot}4$ kV due to both visible and infra-red radiations from the glower decreased to 7·4% when the visible absorbing and infra-red transmitting filter was interposed in the radiation path and in between the source and the ozoniser. Somewhat similar results were also found when an ozoniser filled with iodine vapour at its vapour pressure at 30° C was used under similar experimental conditions. In this case, $+\Delta i = 88{\cdot}2$% at $V = 0{\cdot}5$ kV ($V_m = 0{\cdot}48$ kV) and with unfiltered radiations, decreased to 5·9% when irradiated only with infra-red. At $V = 0{\cdot}56$ kV, $-\Delta i = 40{\cdot}5$% due both to the visible and infra-red was found to be only 7·1% when the visible was cut off.

JOSHI[5]) contemplates the formation of an adsorption-like layer of the gas on the electrode surface (in this particular case the glass walls of the ozoniser tube) as primary to the production of $\pm\Delta i$; this is substantiated by the overwhelming evidence[5]) for its surface origin. The present results indicate that under precise experimental conditions, $\pm\Delta i$ to the extent of 5 to 10% can be produced with infra-red irradiation. This would seem to indicate the surface work function $\Phi$ of the adsorbed layer to be of low value, and is suggestive enough that $\pm\Delta i$ is more a frequency or quantum effect than a consequence of the characteristic optical absorption. Results on the activation energy measurements[6]),[7]) of such and similar systems led the author[7]) to suggest a mechanism for the potential dependence of $\pm\Delta i$, at constant intensity $I$ and frequency $\nu$ of irradiation on the basis of interaction between an adsorbed phase on an electrically excited surface and external radiation. The present results with infra-red would follow as a direct consequence of the above mechanism as applied to the frequency dependence of $\pm\Delta i$, at constant applied potential $V$ and intensity $I$ of irradiation.

Grateful thanks of the author are due to Prof. S. S. JOSHI for his valuable suggestions.

*Department of Chemistry. Banaras Hindu University (India)*

M. VENUGOPALAN

Eingegangen am 4. August 1959

[1]) MOHANTY, S. R., et al: Proc. Indian Sci. Cong., part III, A **43**, 27 (1950). — [2]) JOSHI, S. S.: Presidential Address, Chem. Sec., Indian Sci. Cong. 1943. — [3]) JOSHI, S. S.: J. Banaras Hindu Univ. (India) (1943), 8. — [4]) BLOUT, E. R., et al: J. Opt. Soc. Amer; **36**, 460 (1946). — [5]) JOSHI, S. S.: Current Sci. [India] **8**, 548 (1939), **15**, 281 (1946); **16**, 19 (1947). — Proc. Indian Acad. Sci. **14**, 317 (1945). — Proc. Indian Sci. Cong., Phys. Sec., A **26** (1946); A **27** (1947). Cf. RAMANA RAO, D. V., and B. K. SARMA: J. Physic. Colloid Chem. **53**, 753 (1949). — [6]) VENUGOPALAN, M., and N.. MADHAVAN: Cf. MADHAVAN, N.: M. Sc. Thesis, Banaras Hind.u Univ. [India] 1957. — [7]) VENUGOPALAN, M.: J. Phys. Soc. Japan **13**, 1544—1546 (1958).

### Über die Verteilung der Aktivität im radioaktiven Rückstand aus atmosphärischen Niederschlägen

Messungen der Radioaktivität atmosphärischer Niederschläge, welche seit 1958 in Jassy (Rumänien) von uns ausgeführt werden[1]), haben ergeben, daß die mit einem Glockenzählrohr gemessene Zählrate in manchen Fällen von der Orientierung der Proben abhängig ist. Unsere Proben waren jedesmal je 10 mg Trockenrückstand, der nach Eindampfen von Regenwasser oder einer Suspension von atmosphärischem Staub in destilliertem Wasser, während 24 Std in einem Metalltrichter gesammelt, erhalten wurde. Kontrollversuche zur Ermittlung der Ursache dieser Abhängigkeit haben uns zu der Annahme veranlaßt, daß die Verteilung der Radioaktivität dieser Proben nicht gleichmäßig sei.

Die Autoradiographien unserer Proben (je 10 mg Trockensubstanz, auf 3,8 cm² gleichmäßig verteilt), wurden mit einer Expositionsdauer von 1 bis 10 Tagen auf Agfa-Laue-Film erhalten. Sie zeigen, daß man bei den Proben, die eine Abhängigkeit der Zählrate von ihrer Orientierung in der Ebene gegenüber dem Zählrohr aufweisen, einige im Vergleich zu der restlichen Aktivität, die den Film weniger schwärzte, sehr aktive Zentren bemerken kann.

Gleiche Ergebnisse wurden auch von anderen Autoren veröffentlicht[2–6]). Sie kommen zum Schluß, daß die langwährende Aktivität mancher Proben auf einzelne sehr aktive Partikeln zurückzuführen sei. Wir konnten jedoch an einer großen Zahl von Autoradiographien beobachten, daß viele Proben keine besonders aktiven Zentren enthielten und daß es sich trotzdem um langlebige Spaltprodukte handelte. Das Abklingen der Aktivität der Proben mit einzelnen sehr aktiven Zentren vollzog sich nach demselben Gesetz wie im Falle der Proben mit gleichmäßiger Verteilung der Aktivität.

Wir sind der Ansicht, daß man bei der Abschätzung biologischer Wirkungen atmosphärischer Niederschläge die gesamte Aktivität des inhalierten Staubes in Betracht ziehen muß.

*Sectia de Cercetări Fizice, Academie R. P. R., Filiala Iaşi, Jassy (Rumänien)*

V. MAGERU, D. BLĂNARIU und I. GABE

Eingegangen am 17. Juli 1959

[1]) MAGERU, V., D. BLĂNARIU u. D. BLĂNARIU: Studii şi Cercet. ştiint., Iaşi, fizică şi şt.tehnice **9**, 265 (1958). — [2]) ARON, A., u. B. GROSS: Z. Naturforsch. **12a**, 994 (1957). — [3]) HAUER, F., u. G. KECK: Naturwiss. **45**, 627 (1958). — [4]) KOLB, W., u. H. O. SCHULZ: Naturwiss. **46**, 139 (1959). — [5]) MAY, R., u. H. SCHNEIDER: Atomkernenergie **4**, 28 (1959). — [6]) SCHEDLING, J. A., u. W. A. MULLER: Atomkernenergie **4**, 72 (1959).

### Darstellung und kristallographische Daten von $CaCO_3 \cdot H_2O$

In wäßriger Lösung zerfällt Kaliumcyanat bei Zimmertemperatur im Laufe einiger Monate in Kaliumkarbonat und Ammoniumkarbonat. Enthält die Lösung gleichzeitig ein Kation, dessen Karbonat schwerlöslich ist, so wird dieses langsam gefällt [vgl. [1])]. Bei solchen Fällungen aus „homogener Lösung" erhält man bekanntlich verhältnismäßig grob kristalline Niederschläge.

Zur Darstellung von Kristallen von $CaCO_3 \cdot H_2O$ läßt man eine Lösung mit 60 mg $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 1000 mg $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und 2000 mg KOCN im Liter Wasser bei 20° im geschlossenen Gefäß stehen. Der Zusatz dieser Menge Mg-Salz ist notwendig, um die Entstehung von Mg-haltigem Kalzit zu verhindern, der cet. par. bei 400 mg $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ gleichzeitig ausfällt (mit 8 Mol-% $MgCO_3$) und bei 200 mg $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ als einzige Phase (mit 6 Mol-% $MgCO_3$) auftritt.

Nach etwa vier Monaten scheiden sich die $CaCO_3 \cdot H_2O$-Kristalle (Größe etwa 0,1 mm) an der Gefäßwand ab. Sie bilden trigonale Bipyramiden. Die Flächen sind gekrümmt und mit Vizinalen bedeckt. Die Anordnung der Vizinalen spricht für die Kristallklasse $D_3$-32. Die Röntgenuntersuchung des Kristallpulvers zeigt eindeutig, daß es sich um $CaCO_3 \cdot H_2O$ handelt. Das Pulverdiagramm entspricht nämlich völlig den Angaben von BROOKS, CLARK und THURSTON[2]) und BARON und PESNEAU[3]). BROOKS u. Mitarb. erhielten jedoch von $CaCO_3 \cdot H_2O$ (nach anderen Darstellungsverfahren) nur Sphärolithe, während BARON u. Mitarb. über die Ausbildung keine Angaben machen.

An den Einkristallen von $CaCO_3 \cdot H_2O$ konnten folgende Daten bestimmt werden: Die Kristalle sind optisch einachsig negativ; $n_\varepsilon = 1{,}543$; $n_\omega = 1{,}590$; (für Na-D-Licht nach der Immersionsmethode). Weissenberg-Aufnahmen (Cu-Strahlung, Ni-Filter) um [00.1] (nullte bis dritte Schichtlinie) und eine Äquator-Weissenberg-Aufnahme um eine Zone senkrecht [00.1] ergeben die Laue-Symmetrie $D_{3d} - \bar{3}2/m$. Die Gitterkonstanten sind: $a_0 = 10{,}62$ Å und $c_0 = 7{,}54$ Å. Die systematischen Auslöschungen führen auf die charakteristischen Raumgruppen $D_3^{(4,6)} - P3_{(1,2)}21$ oder $D_3^{(3,5)} - P3_{(1,2)}12$. Mit der experimentellen Dichte[2]) von 2,38 g/cm³ berechnet sich ein Zellinhalt von 9 ($CaCO_3 \cdot H_2O$).

Es besteht eine sehr ausgeprägte Pseudozelle mit $a_0' = 6{,}13$ Å $= a_0/\sqrt{3}$ und $c_0 = 7{,}54$ Å: Mit dieser Zelle ($a_0' = 6.15$ Å, $c_0 = 7{,}61$ Å) konnten BROOKS u. Mitarb. die Pulveraufnahme bis auf eine Linie indizieren. Diese Autoren vermuteten deswegen für die wahre Zelle eine Vervierfachung von $c_0$. Die Einkristalle zeigen jedoch eindeutig, daß nicht $c_0$ zu vervierfachen ist, sondern daß für die wahre Zelle gilt: $a_0 = a_0' \cdot \sqrt{3}$.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

*Mineralogisch-petrographisches Institut (Direktor: Prof. Dr. C. W. CORRENS) und Mineralogisch-kristallographisches Institut (Direktor: Prof. Dr. J. ZEMANN) der Universität, Göttingen*

FRIEDRICH LIPPMANN

Eingegangen am 26. August 1959

[1]) BOURGEOIS, L., u. H. TRAUBE: Bull. Soc. Franc. Minéral. **15**, 13 (1892). — [2]) BROOKS, R., L. M. CLARK u. E. F. THURSTON: Phil. Trans. Roy. Soc. [London], Ser. A **243**, 145 (1951). — [3]) BARON, G., u. M. PESNEAU: C. R. Acad. Sci. [Paris] **243**, 1217 (1956).

### Über das α- und β-$ZnCl_2$

In einer vorhergehenden Notiz[1]) war mitgeteilt worden, daß aus wäßrigen Lösungen drei verschiedene $ZnCl_2$-Modifikationen erhalten wurden, und daß eine davon ($\gamma$-$ZnCl_2$) mit dem C 13-($HgJ_2$-)Typ isotyp ist. — Die Strukturen der beiden anderen Modifikationen konnten ebenfalls aufgeklärt werden:

$\beta$-$ZnCl_2$: Raumgruppe $P2_1/n - C_{2h}^5$.

$a_0 = 6{,}54$ Å; $b_0 = 11{,}31$ Å; $c_0 = 12{,}33$ Å; $\beta = 90°$

$a:b:c = 0{,}578:1:1{,}090$; Zellinhalt 12 $ZnCl_2$

Punktlagen: [Sämtliche Atome befinden sich auf allgemeinen vierzähligen Punktlagen ($e$)]

Je 4 Cl in: $\frac{2}{6}\,0\,\frac{1}{8}$; $\frac{3}{6}\,\frac{2}{6}\,\frac{1}{8}$; $\frac{2}{6}\,\frac{4}{6}\,\frac{1}{8}$; $\frac{5}{6}\,\frac{1}{6}\,\frac{1}{8}$; $\frac{5}{6}\,\frac{3}{6}\,\frac{1}{8}$; $\frac{5}{6}\,\frac{5}{6}\,\frac{1}{8}$

Je 4 Zn in: $\frac{1}{6}\,\frac{1}{6}\,\frac{1}{16}$; $\frac{1}{6}\,\frac{3}{6}\,\frac{3}{16}$; $\frac{4}{6}\,\frac{4}{6}\,\frac{3}{16}$

Die Cl befinden sich auf den Punktlagen einer hexagonaldichtesten Kugelpackung, die Zn besetzen in dieser Kugelpackung ein Viertel der tetraedrischen Lücken. Die Besetzung der tetraedrischen Lücken ist so, daß die Tetraeder jeweils über Ecken miteinander verknüpft sind, so daß jedes Cl nur zu zwei Tetraedern gehört und daß ein dreidimensional unendliches Tetraedergerüst entsteht. Die Projektion der Struktur auf (001) ergibt ein hexagonales Elementarnetz mit $a_0 = 3{,}78$ Å (= Abstand Cl — Cl); unter der Annahme eines regulären Koordinationstetraeders ergibt sich daraus der Abstand Zn — Cl zu 2,31 Å. Das Achsenverhältnis $a:b:c$ entspricht dem einer idealen hexagonal-dichtesten Kugelpackung ($a = 2 \cdot d_{(10.0)\,\mathrm{hex}}$; $b = 3a_{\mathrm{hex}}$; $c = 2c_{\mathrm{hex}}$).

Die Kristalle sind optisch zweiachsig positiv. Es treten überwiegend pseudohexagonale Drillinge auf.

α-$ZnCl_2$: Raumgruppe $I\bar{4}2d - D_{2d}^{12}$;

$a_0 = 5{,}40$ Å; $c_0 = 10{,}35$ Å; $c/2a = 0{,}959$;

Zellinhalt 4 $ZnCl_2$;

Punktlagen: 8 Cl in ($d$): $x\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{8}$ mit $x \simeq \frac{1}{4}$

4 Zn in ($a$): 0 0 0.

Die Cl befinden sich auf den Punktlagen einer kubisch-dichtesten Kugelpackung, die Zn besetzen darin $\frac{1}{4}$ der tetraedrischen Lücken. Die Tetraeder sind wiederum über Ecken zu einem dreidimensionalen Gerüst miteinander verknüpft. Das angegebene Achsenverhältnis zeigt, daß die Kugelpackung in der (001)-Ebene leicht aufgeweitet ist. (Bei idealer Kugelpackung würde gelten $c/2a = 1$.) Unter der Annahme eines idealen Koordinationstetraeders errechnet sich der Abstand Zn — Cl zu 2,34 Å.

Die Kristalle sind optisch einachsig positiv [in „[1])" ist versehentlich „zweiachsig" angegeben] und überwiegend langprismatisch ausgebildet mit der Richtung [111] als Prismenachse.

Die angegebenen Parameter sind in beiden Strukturen die Idealparameter für die Besetzung tetraedrischer Lücken in idealen dichtesten Kugelpackungen. Der Versuch einer eventuell erforderlichen Verfeinerung der Parameter steht noch aus. — Die Strukturen wurden über „trial and error" aus den geschätzten Intensitäten der Einkristall- und Pulverreflexe abgeleitet. ($ZnCl_2$ ist sehr hygroskopisch, so daß die Herstellung von Zylindern oder Kugeln, die zur befriedigenden Berücksichtigung der Absorption notwendig wären, bisher nicht gelang.)

Nach den Angaben in der Literatur, die sich wohl ausschließlich auf die Untersuchungen von BRUNI und FERRARI[2]) stützen, soll $ZnCl_2$ im $CdCl_2$-Typ mit oktaedrischer Sechserkoordination der Zn kristallisieren. Demgegenüber konnte von uns bisher keine $ZnCl_2$-Modifikation mit Sechserkoordination der Zn gefunden werden. Sehr wahrscheinlich hat auch in der von BRUNI und FERRARI[2]) untersuchten $ZnCl_2$-Modifikation, die hier bislang nicht erhalten werden konnte, das Zn eine Viererkoordination; daß diese Modifikation keineswegs mit dem $CdCl_2$ isotyp ist, wurde sichergestellt. Die gefundene tetraedrische Viererkoordination des Zn ist im Einklang mit der seit langem bekannten Viererkoordination in anderen binären Verbindungen zwischen Zn und Anionen höherer Polarisierbarkeit wie S, O, OH; in diesen Verbindungen wäre ebenso wie im $ZnCl_2$ nach dem Verhältnis der Ionenradien Sechserkoordination zu erwarten.

Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt in Z. Kristallogr.

*Mineralogisches Institut der Universität, Marburg/Lahn (Direktor: Prof. Dr. H. WINKLER)*

B. BREHLER

Eingegangen am 20. Juli 1959

[1]) BREHLER, B.: Naturwiss. **46**, 106 (1959). — [2]) BRUNI, G., u. A. FERRARI: Rend. Accad. Naz. Lincei **4**, 10 (1926).

### Zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff und OH-Radikalen im Hochfrequenz-Feld

Aus den bei der Radiolyse von Wasser auftretenden Endprodukten, vornehmlich Wasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd, wird auf das intermediäre Auftreten von atomarem Wasserstoff und OH-Radikalen geschlossen. Zur Nachprüfung dieser Möglichkeiten erschien es zweckmäßig, eine Apparatur zu entwickeln, in der die Reaktionen von atomarem Wasserstoff und von OH-Radikalen in Wasser untersucht werden können. Für die Bildung von atomarem Wasserstoff kann nach den Angaben von K. F. BONHOEFFER eine Glimmentladung in Wasserstoff bei 1 bis 2 Torr benutzt werden[1]). Dieser atomare Wasserstoff kann anschließend an das Glimmrohr mit festen Stoffen oder auch mit Gasen oder Dämpfen der verschiedensten Art zur Reaktion gebracht werden. Wenn man den Druck durch Zugabe von Edelgasen, die dank ihrer hohen Anregungs- und Ionisationsspannung selbst kaum angeregt werden, erhöht, so kann der Druck des Gasgemisches bis auf 25 Torr vermehrt werden. Da dieser Druck noch über dem Wasserdampfdruck bei Zimmertemperatur liegt, kann, wie HARTECK und RÖDER nachgewiesen haben[2]), der atomare Wasserstoff auch anschließend aus dem Entladungsrohr in einem Kreislauf in eine wäßrige Lösung eingeführt und in dieser zur Reaktion gebracht, z. B. zur Ausfällung von Silber

aus Silbernitrat verwandt werden. Die gleiche Apparatur wurde von DAVIS, GORDON und HART benutzt[3]), die dem Gasgemisch im Entladungsrohr auch geringe Mengen Wasserdampf beimengten, wobei zwar kein Auftreten von OH-Radikalen, jedoch eine Oxydation von Eisen-II-Ion zu Eisen-III-Ion nachgewiesen wurde. Sie sind der Ansicht, daß auch diese Oxydation durch atomaren Wasserstoff veranlaßt ist. Über einen Partialdruck von 2,5 Torr Wasserstoff kann jedoch auch in dieser Apparatur nicht hinausgegangen werden, so daß die Ausbeute an atomarem Wasserstoff bzw. OH begrenzt bleibt. Zudem ist diese mit zwei Gasen gefüllte Anlage schwierig zu handhaben. Auch die Verwendung von Metallelektroden ist ungünstig, da Metalle leicht verdampfen, sich auf den Glaswänden niederschlagen und die Rekombination des atomaren Wasserstoffes beschleunigen. Da bereits vielfach das Auftreten der Balmer-Linien, also von atomarem Wasserstoff, in einer Hochfrequenzentladung bei geringem Druck beschrieben worden ist[4]), wurde auch von uns statt der niederfrequenten Glimmentladung mit Elektroden die Anregung durch ein Hochfrequenzfeld von etwa 3 MHz angewandt, und zwar nicht wie bisher eine Anregung in induktiver, sondern in kapazitiver Anordnung. Wir kamen daher statt zu einer Feldstärke von etwa 30 V/cm, wie sie von HARTECK und RÖDER angewandt wurde[2]), zu einer Feldstärke von etwa 300 V/cm, einer Feldstärke, der lediglich bei der gewählten Anordnung durch die Durchschlagsfestigkeit der Luft und die Temperaturbeständigkeit des Quarzes Grenzen gesetzt sind.

Der Nachweis des gebildeten atomaren Wasserstoffes oder der gebildeten OH-Radikale erfolgte sowohl spektroskopisch als auch durch die Reduktion vom Silber-Ion bzw. Oxydation vom Eisen-II-Ion zum Eisen-III-Ion. Bei den hohen Feldstärken war es möglich, atomaren Wasserstoff weit über die Drücke von 2,5 Torr hinaus bis zu 55 Torr reinem Wasserstoffdruck nachzuweisen.

Bei den Versuchen von P. HARTECK wird der Wasserdampf durch Ausfrieren von dem Entladungsrohr ferngehalten. Läßt man den Wasserdampf rein oder in Mischung mit Wasserstoff in das Entladungsrohr eintreten, so zeigen sich spektroskopisch neben der Balmer-Serie Banden mit deutlich erkennbaren Kanten bei 2608 A, 2811 A und 3064 A, die OH-Radikalen zuzuordnen sind*)[5]). Ist im Entladungsrohr lediglich Wasserdampf vorhanden, so wird ausschließlich die Oxydation von Eisen-II zu Eisen-III, aber keine Reduktion von Silber-Ion beobachtet. Die Oxydation erfolgt mit $1{,}2 \cdot 10^{-8}$ mol/cm³ · min. Dieses würde einer Dosisleistung von $1{,}2 \cdot 10^{3}$ r/min entsprechen. Eine noch etwas höhere Oxydation tritt dann auf, wenn dem Wasserdampf Wasserstoff beigemengt ist. In diesem Falle tritt jedoch auch schon eine Reduktion von Silber-Ion auf, die bei reinem Wasserdampf nicht beobachtet wird. Die Reduktion wird noch stärker, wenn der Wasserdampf durch Neon ersetzt wird. Die Befunde deuten daraufhin, daß in dem Entladungsrohr der atomare Wasserstoff das Wasser teilweise zu OH-Radikalen dehydriert, wodurch die erhöhte Oxydation und die verminderte Reduktion bei dem Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch zu erklären ist.

Für die uns zur Verfügung gestellten Forschungsmittel möchten wir dem Herrn Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken.

*Physiologisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen*

HERMANN ENGELHARD und GEORG BREUER

Eingegangen am 23. Juli 1959

*) Für die Diskussion der OH-Banden möchten wir noch an dieser Stelle unseren besonderen Dank Herrn Professor Dr. R. MANNKOPFF aussprechen.

[1]) BONHOEFFER, K. F.: Z. physik. Chem., Abt. A **113**, 199 (1924). — [2]) HARTECK, P., u. E. RÖDER: Z. physik. Chem., Abt. A **178**, 389 (1936). — [3]) DAVIS, T. W., S. GORDON u. E. J. HART: J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4487 (1958). — [4]) HERZBERG, G.: Ann. Physik (4) **84**, 565 (1929). — [5]) JACK, D.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **115**, 373 (1927); **118**, 647 (1928); **120**, 222 (1928).

## Zur Kinetik des Fluor-Hydroxyl-Ionenaustausches am Hydroxylapatit

Die Kinetik der als reversible Ionenaustauschreaktion erkannten Bindung von F-Ionen durch Hydroxylapatit, die gemäß

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + F' \rightleftharpoons Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F) + OH'$$

im wäßrigen Milieu im allgemeinen zur Bildung von nur partiell fluorierten Apatiten führt[1]), ist als Modell für die Dekorporierung radioaktiver Ionen aus dem Skelettsystem wichtig, wenn auch durch die endliche Löslichkeit des Hydroxylapatits und seinen Löslichkeitsrückgang mit steigendem F-Gehalt kompliziert.

Wir fluorierten eine Suspension von Hydroxylapatit, der unter den von HAYEK und STADLMANN[2]) angegebenen Bedingungen des Ca-Ionenüberschusses und $p_H$ 12 bei Fernhaltung von $CO_2$ durch streng periodisches Zusammentropfen der Fällungslösungen gefällt wurde und dessen spezifische Oberfläche $O$ aus der Benetzungswärme nach Vorbeladung des Hydroxylapatits mit Wasserdampf nach dem Verfahren von LANDT[3]) zu $O = 66{,}5$ m²/g bestimmt wurde (der Basisdurchmesser der hexagonalen Nadeln betrug $\approx 500$ Å). Als Fluorierungsmittel diente eine Natriumfluoridlösung von 20 mg NaF/Liter. Der Fluorgehalt lag damit unter dem Grenzwert, der bei der endlichen Löslichkeit des Hydroxylapatits zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von $CaF_2$ führt. Während der bei konstanter Temperatur durchgeführten Ionenaustauschversuche wurde die F-Konzentration der Lösung konstant gehalten und der F-Gehalt von abzentrifugierten Hydroxylapatitproben mikroanalytisch bestimmt[1]) (Fig. 1).

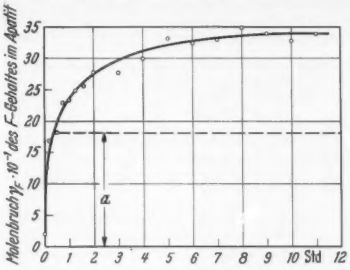



Fig. 1. Fluoraufnahme von Hydroxylapatit (spez. Oberfläche = 66,5 m²/g) in einer auf $p_H = 7{,}3$ gepufferten NaF-Lösung bei 20° C. Die F-Konzentration der Lösung blieb während des Versuchs konstant (20 mg NaF/Liter). Der nach längeren Versuchszeiten > 20 Std eintretende, nur noch sehr schwache Kurvenanstieg entspricht nicht dem theoretischen Ansatz für die Kinetik und nicht dem heterogenen Gleichgewicht

Die bei verschiedenem $p_H$ erhaltenen Fluorgehalt-Zeit-Kurven verlaufen um so höher, je niedriger der Wert $p_H$ ist. Daß der flache Verlauf der Kurven nach längerer Versuchszeit die Folge eines noch nicht sicher erkannten Einflusses auf die Kinetik ist und nicht etwa dem Erreichen des Gleichgewichtes entspricht, wie in analogen Versuchen verschiedentlich angenommen wurde[4]), geht daraus hervor, daß die bei 20° C nach 24 Std erreichten Fluorierungsgrade (ausgedrückt als Molenbruch $\gamma_F$) bei Apatiten verschiedener spezifischer Oberfläche angenähert einer Sättigungskurve etwa der Form

$$\gamma_F = \gamma_{F0 \to \infty} (1 - e^{-kO})$$

folgen. Bei kleinen $O$-Werten steigt demnach $\gamma_F$ entsprechend $\gamma_F = k \cdot \gamma_{F0 \to \infty} \cdot O$ (mit $k_{F0 \to \infty} = 0{,}015$ g/m²) linear an. Die Abweichung von der Geraden nach der Abszisse hin, die daher rührt, daß sich die gegenüberliegenden Diffusionsfronten im Sinne des Absinkens des Aktivitätsgefälles beeinflussen, beträgt bei $O = 25$ m²/g erst 20%.

Die Kurven $\gamma_F = f(t)$ genügen anfangs bis $\approx 20$ Std gut der Beziehung

$$\gamma_F = a + b\sqrt{t},$$

wobei man das Gebiet $t < 0{,}5$ Std ausschließen muß, da dann das F-OH-Austauschadsorptionsgleichgewicht an der Kristalloberfläche, welches $a$ bestimmt, noch nicht ganz eingestellt ist. Das kinetische Glied $b\sqrt{t}$ folgt nach dem bekannten Boltzmannschen Ansatz[5]) aus der zweiten Fickschen Differentialgleichung für zeitlich konstante F-Ionenaktivität an der Kristalloberfläche, die bei den Versuchen aufrecht erhalten wurde.

Bei längeren Versuchszeiten liegt die experimentelle Kurve merklich unter der theoretischen. Ob dies damit zusammenhängt, daß der zeitabhängige Anteil $b\sqrt{t}$ von $\gamma_F$ nicht nur durch die Diffusion im Hydroxylapatit bestimmt, sondern auch durch Umkristallisationsvorgänge beeinflußt wird, oder ob noch andere Einflüsse vorliegen, müssen weitere Versuche zeigen. Wesentlich ist, daß dieses annähernde Konstantwerden von $\gamma_F$

nicht dem Gleichgewicht entspricht und daß deshalb Gleichgewichte nur aus Messungen an Apatiten verschiedener Teilchengrößen durch eine sinnvolle Extrapolation ermittelt werden können.

*Tübingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität*

ADOLF KNAPPWOST

Eingegangen am 3. Juli 1959

[1]) KNAPPWOST, A.: Angew. Chem. 68, 371 (1956). — [2]) HAYEK, E., u. W. STADLMANN: Angew. Chem. 67, 326 (1955). — [3]) LANDT, E.: Kolloid-Z. 135, 91 (1954). — [4]) Vgl. z. B. NEUMAN, W. F., T. Y. TORIBARA u. B. J. MULRYAN: J. Amer. Chem. Soc. 78, 4263 (1956). — [5]) BOLTZMANN, L.: Ann. Phys. 53, 960 (1894).

## Über die Eigenarten schnellverlaufender katalytischer Prozesse in strömenden Gasen*)

Bei den äußerst schnell sich abwickelnden katalytischen Oxydationsprozessen sind hinsichtlich der Anfangskonzentration zwei Gebiete zu unterscheiden: 1. das der eigentlichen Oxydation beim Sauerstoffüberschuß und 2. der *Reduktion*, wenn ein Sauerstoffmangel vorliegt. Im Falle von Ammoniakoxydation treten mit Unterschreiten des Verhältnisses $[O_2]/[NH_3] = 0{,}75$ wachsende Mengen Wasserstoff auf. Zwischen

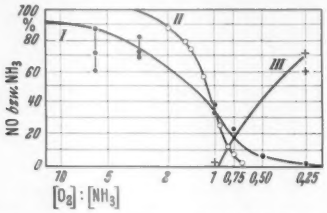



Fig. 1. Gehalt an NO bzw. $NH_3$ in Abhängigkeit vom Verhältnis $O_2:NH_3$. Näheres s. Text

0,75 und 1,25 liegt ein Übergangsgebiet vor, in welchem die Reaktionsprodukte Stickstoff und Stickoxyd an sehr aktiven Katalysatoren, wie Platin, nahezu stöchiometrisch zueinander stehen.

Auf eine wichtige Eigenart sei hierbei hingewiesen: Beim Konzentrationsverhältnis $[O_2]/[NH_3] = 1$, also am Trennungspunkt der obenerwähnten Gebiete, liegen Ammoniak und auch Sauerstoff in einer *gleichen* und dazu sehr *geringen* Konzentration vor [vgl. [1])]. Diese Konzentration kann zur Zeit nur größenordnungsgemäß abgeschätzt werden. Bei einem Ausgangsgemisch, bestehend beispielsweise aus 5% Ammoniak und 5% Sauerstoff, Rest Stickstoff (um einen allzugroßen Temperaturanstieg zu vermeiden), wäre die Konzentration $[NH_3] = [O_2]$ auf 0,001 bis 0,0001% zu bemessen.

Die Gasphase unmittelbar an der Aktivstelle besteht demnach im wesentlichen aus Stickstoff, sodann kommen noch die Reaktionsprodukte NO, $N_2$ und $H_2O$ hinzu. Nimmt man die höhere von den beiden oben geschätzten Konzentrationen an, also 0,001, so beträgt das Produkt $[NH_3] \cdot [O_2] = 0{,}000001 = 10^{-6} = K$.

Um die Ammoniakkonzentration bei einem Sauerstoff-Überschuß ungefähr abzuschätzen, könnte K in erster Näherung als konstant angenommen werden. Im Falle eines Ausgangsgemisches, bestehend aus 19% Sauerstoff, 10% Ammoniak, Rest Stickstoff, würde die Ammoniakkonzentration unmittelbar am Katalysator lediglich $[NH_3] = 0{,}000001/19 = 0{,}526 \cdot 10^{-8}$% am Anfang und $[NH_3] = 10^{-6}/(19 - 1{,}25 \cdot 10) = 10^{-6}/6{,}5 = 1{,}54 \cdot 10^{-8}$% am Ende der Umsetzung betragen. Somit befinden sich unmittelbar am Katalysator zwischen 2 Ammoniakmolekeln eine überaus große Anzahl von Sauerstoffmolekeln.

Der schnelle Reaktionsverlauf, welcher weniger als $10^{-7}$ sec benötigt, bringt mit sich, daß im wesentlichen die *Stoßverhältnisse* maßgebend sind. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion zwischen dem Ammoniak und dem ersten Zwischenprodukt, z. B. HNO sehr gering. Es resultiert vielmehr eine nahezu theoretische Weiteroxydation zu Stickoxyd, z. B. eine oxydative Dehydrierung:

$$2\,HNO \xrightarrow{O_2} 2\,NO + H_2O.$$

Die entscheidende Bedeutung der Konzentrationsverhältnisse am Reaktionsort läßt sich auch an folgenden Beispielen erörtern: Bekanntlich führt die Oxydation am Platin unterhalb 600° C zu Stickoxydul, $N_2O$. Bezeichnenderweise wird seine Ausbeute durch Anwendung konzentrierten Sauerstoffes gesteigert. Diese Feststellung läßt sich durch folgenden Mechanismus erklären. Sobald Nitroxyl bei tieferen Temperaturen nicht schnell genug zu Stickoxyd dehydriert wird, kommt es zu Stickoxydulbildung gemäß $HNO + HNO = N_2O + H_2O$. Liegt im Gasgemisch verhältnismäßig *wenig* Sauerstoff vor, so beteiligt sich das gebildete Stickoxydul ebenfalls an der Verbrennung von Ammoniak. Wird mit konzentriertem Sauerstoff anstatt Luft oxydiert und befinden sich beispielsweise am Reaktionsort 90 Mole Sauerstoff auf je ein Mol Stickoxydul, so hat das Ammoniak etwa 90 mal mehr Gelegenheit, mit Sauerstoff zu reagieren als mit Stickoxydul. Letzteres bleibt damit von der Beteiligung an der Reaktion nahezu verschont.

Aus theoretischen Betrachtungen hinsichtlich schnellverlaufender Reaktionen ergibt sich die Kurve *II*, Fig. 1, welche im Oxydationsgebiet bis auf 1 bis 2% experimentell bestätigt wurde. An Platin-Rhodium-Netzen kann in Großbetrieben bis zu 99% an Stickoxyd erhalten werden, hinzu kommen einige Verluste bei der Absorption. Andererseits läßt sich eine nahezu 100%ige Stickstoffbildung an Platin- sowie Nickelnetzen erreichen, wenn Ammoniak im Überschuß angewandt wird.

Bekanntlich führten die Versuche von BODENSTEIN [2]) an Eisenoxyd-Wismutoxyd als Katalysator zu Resultaten, welche der Theorie schnellverlaufender Prozesse anscheinend widersprachen: Die Stickoxydausbeuten entsprachen eher der Kurve *I*, Fig. 1, welche unter der Annahme berechnet wurde, die Konzentrationen an Aktivstellen des Katalysators verhalten sich wie bei den gewöhnlichen Gasreaktionen. Hiergegen ergaben Dauerversuche den Beweis, daß, sobald ein Verhältnis Sauerstoff zu Ammoniak unterhalb 1 eingehalten wird und somit das theoretisch geforderte Reduktionsgebiet vorliegt, der Sauerstoff des Katalysators zu der Reaktion beiträgt, was einem höheren Sauerstoffgehalt im angewandten Gemisch gleichkommt. Die von BODENSTEIN veröffentlichten Versuche waren von kurzer Dauer, deshalb wurde der Abbau des Katalysators nicht bemerkt. Es wurde lediglich eine außergewöhnliche Streuung der Stickoxydausbeuten festgestellt.

Von der Reduktion werden in erster Linie die Aktivstellen betroffen; deshalb verliert der Eisenoxyd-Wismutoxyd-Katalysator recht schnell an Wirksamkeit. Zur Vermeidung ähnlicher Unzulänglichkeiten ist stets darauf zu achten, ob nicht hinsichtlich der Sauerstoffkonzentration bereits ein Reduktionsgebiet vorliegt.

Vollständigkeitshalber sei betreffend des Trennpunktes „Oxydation/Reduktion" erwähnt, daß wegen der etwas langsamen Diffusion von Sauerstoff, im Vergleich zu Ammoniak, dieser Punkt sich etwas in Richtung des weniger schnellen Reaktionsteilnehmers, also des Sauerstoffs verschiebt. Diese Verschiebung ist mehr bei der Oxydation von Wasserstoff von Bedeutung.

*Paris*

LEONID ANDRUSSOW

Eingegangen am 28. Mai 1959

[1]) ANDRUSSOW, L.: Angew. Chem. 63, 21 (1951); 66, 139 (1954). Vgl. auch Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2005 (1927). — [2]) BODENSTEIN, M.: Z. Elektrochem. 47, 501 (1941); insbesondere vgl. Abb. 2 auf S. 513.

*) 22. Mitt. über schnellverlaufende katalytische Prozesse. — 21. Mitt. ANDRUSSOW, L.: Z. Elektrochem. 61, 384 (1957); dort Literaturangaben.

## Unsymmetrical Nature of the Pyridine Complexes of Titanium Tetrafluoride and Tetraiodide

Pyridine forms a 1:2 complex with titanium tetrafluoride, -chloride, -bromide, -iodide, and zirconium tetrachloride and -bromide[1]). Infra-red spectra of these complexes, in the region 660 to 3000 $cm^{-1}$ (sodium chloride prism), have been studied[2]) (Fig. 1). An interesting observation of structural importance that arises from a study of these spectra is that in the cases of $TiF_4 \cdot 2\,Py$ and $TiI_4 \cdot 2\,Py$ a number of bands are split into several components, e.g. the bands in the region 650 to 800 $cm^{-1}$. This behaviour suggests that these particular complexes are of an unsymmetrical structure with the pyridine molecules in the *cis* position of the octahedral complex. If the pyridine molecules were bound above and below the planar $TiX_4$ group (X = F or I), giving rise to a symmetrical structure of *trans* configuration with respect to pyridine

molecules, the centre of symmetry of the complex would cause only one of the coupled frequencies to be infra-red active. This band splitting phenomenon was found to be absent in other pyridine complexes of titanium and zirconium halides, mentioned above, indicating that these complexes are of symmetrical nature.

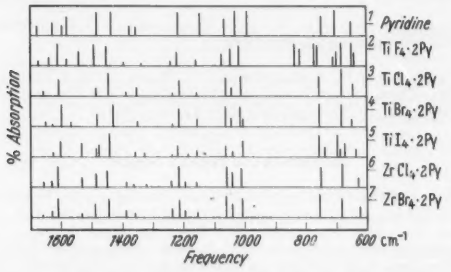



Fig. 1. Infra-red spectra of pyridine complexes

The author expresses his grateful thanks to Prof. H. J. EMELEUS, F.R.S., and to Dr. N. SHEPPARD of the University of Cambridge.

*Department of Chemistry, University of Saugar, India*

G. S. RAO

Eingegangen am 4. Juli 1959

[1]) EMELEUS, H. J., and G. S. RAO: J. Chem. Soc. [London] **1958**, 4245. — [2]) Complete data are given in the Ph. D. Thesis of G. S. RAO, Cambridge University 1957.

### Jod-Additionsverbindungen halogenwasserstoffsaurer Salze des p-Jod-N,N-dimethyl-(und diäthyl-)anilins

Im Zusammenhang mit Untersuchungen anderer Zielsetzung fanden wir, daß p-Jod-N,N-dimenthylanilin in Gegenwart von Jod, Jodwasserstoff und Chlorwasserstoff eine in prachtvollen roten Nadeln kristallisierende Additionsverbindung $2C_8H_{10}NJ \cdot HCl \cdot HJ \cdot J_2$ vom Fp 106 bis 109° liefern. Zur Darstellung löst man die Komponenten in Alkohol und engt ein. In ähnlicher Weise lassen sich die in der folgenden Tabelle aufgeführten Additionsverbindungen herstellen:

| Nr. | Substanz | Kristallform | Farbe | Fp (°C) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $2C_8H_{10}JN \cdot HJ \cdot HCl \cdot J_2$ | Nadeln | rot | 106–109 |
| 2 | $2C_{10}H_{14}JN \cdot HJ \cdot HCl \cdot J_2$ | Nadeln | rot | 123 |
| 3 | $2C_8H_{10}JN \cdot HJ \cdot HBr \cdot J_2$ | Nadeln | rot | 93–95 |
| 4 | $6C_8H_{10}JN \cdot 6HJ \cdot J_2$ | Nadeln | bronze | 90–93 |
| 5 | $C_8H_{10}JN \cdot HCl \cdot J_2$ | Blättchen | dunkelrot | 86–90 |
| 6 | $2C_8H_{10}JN \cdot 2HCl \cdot J_2$ | Nadeln | rot | 105–106 |
| 7 | $4C_8H_{10}JN \cdot 4HBr \cdot J_2$ | Nadeln | grün | 100–101 |
| 8 | $2C_8H_{10}JN \cdot 2HBr \cdot J_2$ | Nadeln | rot | 95–97 |

Aus einer Lösung von 2 Mol p-Jod-N,N-dimethylanilin, 1 Mol $J_2$ und Salzsäure in Alkohol kristallisierte beim Einengen zuerst Substanz 5, dann Substanz 6, aus einer Lösung von 2 Mol p-Jod-N,N-dimethylanilin, 1 Mol $J_2$ und HBr in Alkohol zuerst Substanz 7, dann Substanz 8.

Durch Titration einer alkoholischen Lösung mit Thiosulfat läßt sich der Gehalt an freiem Jod bestimmen. Auch bei Zusatz von Alkalien verschwindet die Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich p-Jod-N,N-dimethylamin ab.

p-Jod-N,N-dimethylanilin erhält man besser als durch direkte Jodierung von N,N-Dimethylanilin[2]) nach der für die Jodierung von Anilin beschriebenen Methode[3]) in wäßriger, hydrogencarbonathaltiger Suspension (Ausb. 71%). p-Jod-N,N-diäthylanilin (für Substanz 2) läßt sich auf diesem Wege nicht darstellen, jedoch in 71% Ausb. durch Äthylierung von p-Jodanilin mit Diäthylsulfat in wäßrig-hydrogencarbonathaltiger Suspension[4]). Auf ähnliche Weise erhält man auch mit Dimethylsulfat und Jodanilin p-Jod-N,N-dimethylanilin.

Die röntgenographische Untersuchung der Kristalle der Substanz 1 wurde von R. ALLMANN und E. HELLNER[5]) vorgenommen.

*Chemisches Institut der Universität, Marburg a. d. Lahn*

KARL DIMROTH und FRITZ LEIMBACH

Eingegangen am 12. August 1959

[1]) LEIMBACH, F.: Diss. Marburg 1958. — [2]) READE, T. H., u. S. A. SIM: J. Chem. Soc. London **1924**, 158. — [3]) Organic Syntheses, Coll. Vol. II, p. 347. 1943. — [4]) Siehe auch HÜNIG, S.: Chem. Ber. **85**, 1056 (1952). — [5]) ALLMANN, R., u. E. HELLNER: Naturwiss. **46**, 557 (1959).

### Trijodid-Ionen in einer Jodadditionsverbindung des p-Jod-N,N-dimethylanilins

Die untersuchte Verbindung $2C_8H_{10}NJ \cdot HJ \cdot HCl \cdot J_2$ wurde zuerst von DIMROTH[1]) beschrieben; sie kristallisiert gut in Form braunroter, monokliner Prismen aus alkoholischen Lösungen entsprechender Zusammensetzung. Die Kristalle sind in verschlossenen Gefäßen gut haltbar; an der Luft zersetzen sie sich oberflächlich. Der Schmelzpunkt beträgt 106 bis 109° C, die Dichte, die nach der Pyknometermethode mit Wasser als Flüssigkeit bestimmt wurde, 2,3 g/cm³. Eine Spaltbarkeit zeigt sich nach (001).

Röntgenographische Untersuchungen der Kristalle mittels der üblichen Einkristall- und Pulveraufnahmen mit $CuK_\alpha$-Strahlung ergaben: $a_0 = 16{,}25$ Å, $b_0 = 20{,}60$ Å, $c_0 = 8{,}28$ Å, $\beta = 109{,}30°$. Der Inhalt der Elementarzelle beträgt vier Formeleinheiten. Die gefundenen Auslöschungen sind sowohl für die Raumgruppe $C2/c$ als auch $Cc$ charakteristisch. Die Strukturbestimmung konnte in $C2/c$ erfolgreich durchgeführt werden.

Für die Strukturaufklärung wurden 750 Intensitäten von Einkristallreflexen aus sechs Schichten verwendet, welche aus Weißenberg-Aufnahmen um die Prismenachse [001] erhalten wurden. Mit den daraus berechneten $|F^2|$-Werten wurde eine dreidimensionale Patterson-Synthese auf einer IBM 704[2]) gerechnet, die in der Achtelzelle 17 starke Maxima enthielt, welche unter der Annahme eines gestreckten, zentrosymmetrischen Trijodid-Ions alle als J–J- bzw. J–Cl-Abstände gedeutet werden konnten. Während des „refinements" erschien eine Arbeit von SLATER[3]), die die Annahme einer gestreckten $J_3^-$-Molekel bestätigt.

Aus den gefundenen Parametern der schweren Atome allein wurden theoretische Strukturfaktoren $F_{hk0}$ berechnet. Mit den so gefundenen Vorzeichen und den gemessenen $|F_{hk0}|$-Werten wurde eine Fourier-Projektion $\varrho(x, y)$ zur Ermittlung der Lage des Benzolringes auf einem Fourier-Synthetisator nach HOPPE-PANNKE[4]) gerechnet. Da wegen der hohen Temperaturschwingungen ($B \approx 4$) nur wenig Reflexe mit $\sin^2 \Theta > 0{,}6$ beobachtet wurden, kamen die sechs C-Atome des Benzolringes nur unscharf auf dieser Projektion heraus. Deshalb wurden für den ersten Strukturvorschlag die $x$- und $y$-Parameter der leichten Atome durch geometrische Konstruktion aus den bekannten Abmessungen des Benzolringes gewonnen.

Ein „least-square-refinement" auf einer Magnettrommelrechenmaschine IBM 650 (Programm von TEMPLETON-SENKO) ergab nach zwei Rechengängen folgende Parameter (Trijodidion: $J_1 - J_3 - J_1$; Benzolring: $C_{1-6}$):

| | $x$ | $y$ | $z$ | | $x$ | $y$ | $z$ | | $x$ | $y$ | $z$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J_1$ | .089 | .246 | .085 | $C_1$ | .171 | .047 | .592 | $C_5$ | .214 | .934 | .593 |
| $J_2$ | .084 | .118 | .590 | $C_2$ | .256 | .064 | .594 | $C_6$ | .152 | .978 | .592 |
| $J_3$ | .250 | .250 | .000 | $C_3$ | .314 | .018 | .595 | $C_7$ | .330 | .820 | .591 |
| Cl | .500 | .051 | .750 | $C_4$ | .297 | .952 | .594 | $C_8$ | .415 | .883 | .526 |
| | | | | | | | | N | .360 | .901 | .596 |

Mit den angegebenen Atomkoordinaten errechnen sich folgende Zuverlässigkeitsfaktoren: $R_{(hk0)} = 17\%$ und $R_{(hkl)} = 30\%$ für alle 750 beobachteten und 471 unbeobachteten Reflexe.

Aus den gefundenen Parametern ergeben sich folgende innermolekularen Abstände: Im Trijodidion $J_1 - J_3 = 2{,}92$ Å, in der organischen Molekel $J_2 - C_1 = 2{,}04$ Å, $C_1 - C_4 = 2{,}84$ Å und $C_4 - N = 1{,}46$ Å. Der erste Wert stimmt mit dem von SLATER[3]) angegebenen, die übrigen mit den bekannten Abmessungen des Benzolrings überein. Die wichtigsten zwischenmolekularen Abstände betragen: $C_8 - Cl = 3{,}2$ Å, $C_7 - J_3 = 2{,}0$ Å, $J_1 - J_2 = 4{,}8$ Å, $J_1 - J_1 = 4{,}6$ Å und $J_2 - J_2 = 4{,}4$ Å. Der Abstand übereinanderliegender Benzolringe beträgt 3,8 Å.

Die Struktur läßt sich wie folgt beschreiben: Die p-Joddimethyl-anilin-Molekeln liegen gekreuzt und fast parallel zur $x$, $y$-Ebene übereinander. Die $-N(CH_3)_2$-Gruppen, an denen das Proton der Halogenwasserstoffsäuren gebunden ist, sind die nächsten Nachbarn der Anionen $Cl^-$ und $J_3^-$. Jede Methylgruppe hat ein Anion, jedes Anion zwei Methylgruppen, die von verschiedenen Molekeln stammen, als nächsten Nachbarn. Dadurch kommt ein gewisser elektrostatischer Zusammenhalt in der Ebene der Benzolringe zustande. Zwischen übereinanderliegenden Ringen wirken aber nur van der Waalssche Bindungskräfte, was die gefundene Spaltbarkeit nach (001) plausibel macht.

Eine weitere Verfeinerung der Parameter und eine Strukturbestimmung bei tiefen Temperaturen sind geplant.

*Mineralogisches Institut der Universität, Marburg a. d. Lahn*

RUDOLF ALLMANN und ERWIN HELLNER

Eingegangen am 12. August 1959

[1]) DIMROTH, K., u. F. LEIMBACH: Naturwiss. **43**, 557 (1959). — [2]) BORN, L., E. HELLNER u. H. RÖSCH: Tagungsreferat zur Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der DMG, Würzburg, Mai 1958. — [3]) MOONEY SLATER, R. C. L.: Acta crystallogr. **12**, 187 (1959). — SLATER, J. C.: Acta crystallogr. **12**, 197 (1959). — [4]) HOPPE, W., u. K. PANNKE: Z. Kristallogr. **107**, 451 (1956).

### Untersuchungen an Aminosäure-Kopolymerisaten

Sämtliche im Eiweißverband vorkommenden Aminosäuren sind in vorangehenden Versuchen thermisch kopolymerisiert worden. Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen sollte es sein, diese Kopolymerisate auf ihre chemisch-physikalischen Eigenschaften hin zu überprüfen. Die Präparate sind mit destilliertem Wasser von anhaftenden löslichen Verunreinigungen befreit worden.

Diese so gereinigten Produkte waren *löslich* in: 0,1 n-NaOH, Michaelis-Puffer, 0,2n Na-Phosphat-Puffer, $p_H$ 6,4, 4%iger Na-Tetraboratlösung; *schwer löslich* in: Tyrode-Lösung, 6n-HCl (kalt); *unlöslich* in: Aqua dest. (kalt), heißem Aqua dest., physiologischer Kochsalz-Lösung, 0,2n Na-Zitrat-Puffer, $p_H$ 2,2, 1n-HCl, Leitungswasser, Methanol (kalt), Propanol (kalt), Isopropanol (kalt), Äther.

Nachfolgende *Eiweißfällungsmittel* gaben eine positive Reaktion: Trichloressigsäure, Pikrinsäure, Sulfosalizylsäure, heißes Methanol, Sublimat, Perchlorsäure, Essigsäure, Phosphorwolframsäure (nach FOLIN-WU), Phosphormolybdänsäure, Zinkhydroxyd (nach SOMOGYI), Salpetersäure (Hellersche Ringprobe).

Das Präparat reagierte mit Ninhydrin, Biuret-Reagenz (nach WEICHSELBAUM), Azokarmin B, MILLONS Reagenz, $HNO_3 + H_2SO_4$ (Xanthoprotein-Reaktion) unter Ausbildung der charakteristischen Färbungen.

Die Polymerisate wanderten auf den Elektropherogrammen zur Kathode.

Das gereinigte Präparat, in starker Salzsäure gelöst, zeigte papierchromatographisch keine Aufspaltung. Wurde das Produkt 36 Std in starker Salzsäure bei Raumtemperatur aufbewahrt, so ließ sich eine beginnende partielle Hydrolyse nachweisen. Nach 24stündiger Hydrolyse nach DUSTIN et al.[1]) ergab sich papierchromatographisch das übliche Bild eines Protein-Hydrolysates. Wenn an Stelle von Isoleucin und Leucin Norleucin und an Stelle von Valin Norvalin in das Produkt eingebaut worden war, konnte keine Störung im Aufbau des Kopolymerisates beobachtet werden. Die Nor-Aminosäuren traten neben den anderen Aminosäuren, an den für sie erwarteten Positionen auf den Papierchromatogrammen auf.

Die Präparate sind weiterhin der fermentativen Spaltung unterworfen worden. Es sind dabei Trypsin (Merck), Erepsin (Roth) und Papain (Schwab) als proteolytische Fermente verwendet worden. Dabei ergab sich folgender Befund: Es konnten gegenüber den HCl-Hydrolysaten ein differenziertes Bild der Spaltprodukte auf den Chromatogrammen beobachtet werden. Jedes Enzym lieferte seinerseits ein spezifisches Abbau-Bild. Die Fermentationen sind unter Abzug der Fermentblindwerte (Autolyse) mit Hilfe der Ninhydrin-Reaktion quantitativ verfolgt worden[2]); es zeigte sich hierbei eine zunehmende Aufspaltung der Kopolymerisate.

Ein ausführlicher Bericht über diese Versuche wird an anderer Stelle erfolgen.

*Institut für Anatomie und Physiologie der Haustiere der Universität, Bonn (Direktor: Prof. Dr.* E. SCHÜRMANN)

G. KRAMPITZ

Eingegangen am 27. Juli 1959

[1]) DUSTIN, J. P., C. CZAJKOWSKA, S. MOORE u. E. J. BIGWOOD: Analyt. Chim. Acta [N. Y.] **8**, 236 (1953). — [2]) KRAMPITZ, G.: Z. Tierernähr. u. Futtermittelkunde **13**, 83 (1958).

### Die Flavone von Thymus vulgaris

Im Papierchromatogramm eines Auszuges aus Thymiankraut fanden HÖRHAMMER und LEUE[1]) Hinweise für das Vorliegen von drei Flavonen. Wir konnten diese Angaben im Papierchromatogramm vor einiger Zeit bestätigen[2]). Obwohl die Flavone nur in sehr geringer Menge vorliegen, konnten wir zwei von ihnen substantiell isolieren. Jetzt gelang der Nachweis, daß das Flavon vom $R_f$-Wert 0,46 (Butanol-Eisessig-Wasser) als Luteolin-7-$\beta$-glukosid (I) vom Schmp. 254—255° anzusehen ist[3]). Das von uns ebenfalls schon früher isolierte Flavon vom $R_f$-Wert 0,23 ist ein entsprechendes 7-Diglukosido-luteolin (II); das dritte Flavon ist, wie sich aus Spaltungsversuchen ergab, das Aglukon Luteolin (III, Zers.-Schmp. >300°). II kann mit Schwefelsäure teilweise und vollständig gespalten werden, so daß alle drei Flavone im Papierchromatogramm des Hydrolysates von II auftreten.

I hat die Eigenschaften des kürzlich von BAERHEIM-SVENDSEN aus den Blüten der Umbellifere Anthriscus silvestris[4]) isolierten Flavons. Auffällig ist es, daß in diesen Blüten Luteolin-7-$\beta$-Glukosid in so großer Menge vorkommt, daß sie in Norwegen als natürliches Färbemittel dienen, während in den Labiaten, nach unseren Erfahrungen an Thymus vulgaris zu urteilen, anscheinend nur sehr kleine Mengen vorhanden sind. Allerdings haben wir nicht die Blüten allein, sondern das ganze Kraut, wie es arzneilich genutzt wird, als Ausgangsmaterial verwendet. Unser Vergleichspräparat zu I gewannen wir nach einer Vorschrift von NAKAMURA, OHTA und HUKUTI[5]) aus Digitalis purpurea.

*Institut für Angewandte Pharmazie der Technischen Hochschule, Braunschweig*

W. AWE, J. F. SCHALLER und H. J. KÜMMELL

Eingegangen am 28. Juli 1959

[1]) HÖRHAMMER, H., u. K. W. LEUE: Arch. Pharmazie **288** (60) 377 (1955). — [2]) SCHALLER, J. F.: Diss. Braunschweig 1957. — [3]) KÜMMELL, H. J.: Diss. Braunschweig 1959. — [4]) BAERHEIM-SVENDSEN, A.: Pharmac. Acta Helvetiae **34**, 29 (1959). — [5]) NAKAMURA, H., T. OHATA u. G. HUKUTI: J. pharmac. Soc. Japan **56**, 107 (1936).

### Vorkommen von Longifolen im chinesischen Terpentinöl [1])

Die Zusammensetzung und die botanische Herkunft des ostasiatischen und insbesondere des jetzt in großer Menge auf dem Weltmarkt angebotenen chinesischen Terpentinöls sind nur mangelhaft bekannt. Es kommen α-Pinen, Spuren von Dipenten und ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ vor[2]).

Nach unseren Untersuchungen sind im handelsüblichen Terpentinöl (1957/58) 85% α-Pinen, 1,5% $\Delta^3$-Caren, 3 bis 4% Dipenten, etwa 2% Oxydationsprodukte des Pinens (Verbenol und Verbenon) und 6,5% eines Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$ (im technischen Nachlauf der Pinen-Destillation etwa 30%) vorhanden. Wegen der physikalischen Daten wurde bereits im Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ das in 18 weiteren ätherischen Ölen vorkommende Longifolen vermutet[3]). An anderer Stelle werden wir ausführlich über Abbau- und Umwandlungs-Reaktionen berichten und zeigen, daß tatsächlich Longifolen vorliegt. Hier sei auf die Isolierung eingegangen: Aus dem klaren, blaßgelben chinesischen Terpentinöl ($n_D^{20}$ 1,4680; $d^{20}$ 0,8650, $\alpha_D^{20}$ −21° 9′) destillierte man zunächst die Pinen-Fraktion ab, isolierte aus dem Nachlauf eine Fraktion vom Sdp. 106 bis 109°/6 Torr, fraktionierte diese erneut über eine Kolonne und chromatographierte anschließend an langen $Al_2O_3$-Säulen mit Petroläther (40 bis 60°). Nach Destillation über Natrium und Fraktionierung resultierte reines Longifolen: leicht viskoses, farbloses, angenehm riechendes Öl vom Sdp. 121°/12 Torr, 115°/8 Torr; $n_D^{25}$ 1,4982, $d_{20}^{25}$ 0,9277; $\alpha_D^{25}$

+ 37° 0′, unter anderem löslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol.

*Institut für Pflanzenchemie der Technischen Hochschule Dresden in Tharandt und Campherlabor des VEB Chemische Fabrik Finowtal*

ROLAND MAYER, KARL-HEINZ STAROSTA und WERNER STEUER

Eingegangen am 3. August 1959

[1]) 2. Mitt. über Pflanzeninhaltsstoffe. 1. Mitt. Naturwiss. **46**, 448 (1959). — [2]) Vgl. GILDEMEISTER-TREIBS, Die ätherischen Öle, 4. Aufl. Bd. IV. Berlin: Akademie-Verlag 1956. — [3]) SHINOSAKI, Y., u. K. ONO: J. chem. Ind. Tokyo **23**, 45 (1920). Ref. Chem. Abstr. **14**, 2928 (1920).

### Über eine esterspaltende Wirkung von Kallikrein

Trypsin und Kallikrein spalten das gleiche Serumglobulin unter Freilegung eines darm- und uteruskontrahierenden, blutdrucksenkenden Polypeptids, das als Bradykinin bzw. Kallidin bezeichnet wird[1]). Trypsin hat neben der eiweiß- auch esterspaltende Wirkung, und es besteht die Möglichkeit, daß bei der Freilegung von Bradykinin nicht eine Peptid-, sondern eine Esterbindung gelöst wird[2]). In diesem Zusammenhang interessierte es uns, ob auch Kallikrein Esterasewirkung besitzt. Wir haben geprüft, ob Benzoyl-L-argininäthylester[a]) (BAEE) und Benzoyl-L-argininnaphthylamid[b]) (BANA) durch Kallikrein gespalten werden, und stellten fest, daß der Ester, nicht aber das Amid angegriffen wird.

Orientierende Versuche haben ergeben, daß die verwendeten Kallikreinpräparate weder Buttersäuremethylester noch Tributyrin spalten. Da Kallikrein bisher in Reinsubstanz nicht zur Verfügung steht, war auszuschließen, daß die beobachtete Spaltung von BAEE auf Begleitenzyme des Kallikreins zurückzuführen ist. Es wurde daher geprüft, ob die fermentative Wirkung der Kallikreinpräparate durch Kallikrein- oder Trypsininaktivatoren aufgehoben wird, und es konnte gezeigt werden:

1. Die Kallikreininaktivatoren aus Rinderohrspeicheldrüsen[c]),[1]) und Rinderlunge[3]) heben die esterspaltende Wirkung des Kallikreins praktisch in gleichem Maße auf wie die blutdrucksenkende Wirkung des Kallikreins am Hund, d. h., diejenige Menge der beiden Inaktivatoren, welche die blutdrucksenkende Wirkung einer gegebenen Kallikreinmenge um 50% verringert, hemmt auch die esterspaltende Wirkung um 50%.

2. Die BAEE-spaltende Wirkung von Kallikrein wird im Gegensatz zu der des Trypsins durch Sojabohneninhibitor nicht beeinflußt, wie auch die blutdrucksenkende Wirkung des Kallikreins durch Sojabohneninhibitor nicht verringert wird.

In ihrer BAEE-spaltenden Fähigkeit entsprechen 20 Kallikrein-Einheiten (KE) aus Schweine-Submaxillaris rund 100 $\gamma$ Trypsin. Diese Wirkung wurde durch Sojabohneninhibitor[d]) (bis zu 500 $\gamma$/1 KE) nicht beeinflußt, während die von 100 $\gamma$ Trypsin bereits durch 50 $\gamma$ Sojabohneninhibitor zu 95% gehemmt wurde. Die Hemmung der BAEE-spaltenden Wirkung von Trypsin durch Kallikreininaktivatoren aus Ohrspeicheldrüsen und aus Lunge liegt um 20 bzw. 10% höher als die Hemmung der hämoglobinspaltenden Wirkung, gemessen nach ANSON[4]). 1 KIE hemmte die proteolytische Wirkung von 1—2 $\gamma$ Trypsin zu 50%[e]).

Die hämoglobinspaltende Wirkung von Submaxillaris- und Harnkallikrein ist äußerst gering. Sie überschreitet selbst für 100 KE/Ansatz nicht die Schwankungsbreite des Anson-Testes, liegt also sicher unter der Wirkung von 3 $\gamma$ Trypsin. Bei Pankreaskallikrein dagegen kommt die proteolytische Wirkung pro 1 KE der von 1 $\gamma$ Trypsin gleich. Sie wird durch Sojabohneninhibitor und Inhibitoren aus Rinderlunge und -ohrspeicheldrüsen nicht aufgehoben und ist daher nicht auf eine Verunreinigung mit Trypsin oder Chymotrypsin, sondern auf eine nicht identifizierte, auch von Kallikrein verschiedene Proteinase zurückzuführen.

Für unsere Messungen verwendeten wir kristallisiertes Trypsin[f]) und Kallikreinpräparate verschiedener Herkunft. Die Spaltungen von BAEE und BANA wurden spektrophotometrisch[5]),[6]) und papierchromatographisch bestimmt. Die Versuche mit Submaxillariskallikrein wurden photometrisch und papierchromatographisch, die mit Harn- und Pankreaskallikrein nur papierchromatographisch ausgewertet. Wenn auch das für die Versuche verwendete Submaxillariskallikrein keine Reinsubstanz darstellt, so spricht doch die Tatsache, daß blutdrucksenkende und BAEE-spaltende Wirkung des Präparates in gleichem Ausmaß durch Kallikreininaktivatoren gehemmt werden, dafür, daß die Spaltung durch das Kallikrein selbst und nicht durch Begleitsubstanzen verursacht wird. Außerdem lieferten Submaxillariskallikreine verschiedenen Reinheitsgrades (4 $\gamma$ bzw. 90 $\gamma$ Eiweiß/KE) praktisch dieselben Spaltwerte.

Nach den geschilderten Ergebnissen sollte man erwarten, daß die Entwicklung von Kallidin durch Zugabe von BAEE zu Blutserum gehemmt wird. Dies ist nach unseren Messungen mit Submaxillaris-Kallikrein in der Tat der Fall. So wird die Spaltung des Kallidinogens von 1 ml Rinder- oder Menschenserum durch Zugabe von 1 mg BAEE unmittelbar vor der Zugabe von Kallikrein zu Serum weitgehend unterdrückt. Bei Zugabe geringerer Mengen — z. B. 500 $\gamma$ — wird die Kallidinbildung zeitlich verzögert.

Eine Hemmung der Bradykininfreilegung durch BAEE konnte nicht demonstriert werden, weil zur Überwindung des Antitrypsintiters des Serums sehr große Mengen von Trypsin eingesetzt werden müssen, die das eingesetzte BAEE sofort spalten, so daß eine Hemmung der Bradykininogen-Spaltung nicht zustande kommt.

*Klinisch-Chemisches Institut an der Chirurgischen Klinik der Universität, München, (Leiter: Prof. Dr. Dr.* E. WERLE)

E. WERLE und B. KAUFMANN-BOETSCH

Eingegangen am 12. August 1959

[a]) BAEE verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. E.G. ERDÖS, Mellon Institute, Pittsburg, USA. — [b]) BANA verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Dr. E. WÜNSCH, M.P.I. für Eiweiß- und Lederforschung, München. — [c]) Trasylol, Bayer, Leverkusen. — [d]) Sojabohnen-Inhibitor kristallisiert der Fa. Worthington, New Jersey. — [e]) 1 KIE ist diejenige Menge Inaktivator, die die blutdrucksenkende Wirkung von 1 KE zu 50% herabsetzt. — [f]) 2mal krist., salzfrei, der Fa. Worthington, New Jersey.

[1]) FREY, E. K., H. KRAUT u. E. WERLE: Kallikrein. Stuttgart: Ferdinand Enke 1950. — [2]) ROCHA E SILVA, M.: Symposium „Polypeptides which affect Smooth Muscles and Blood Vessels", London 1959. — [3]) WERLE, E., u. W. APPEL: Z. Naturforsch. **14b**, 385 (1959). — [4]) ANSON, M. L.: J. Gen. Physiol. **20**, 561 (1937); **22**, 79 (1938). — [5]) LUNDH, G.: Scand. J. Clin. Lab. Invest. **1957**, 229. — [6]) RIEDL, A., E. WÜNSCH u. A. HARTL: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 1959 (im Druck).

### Stoffwechsel von Prednison bei der Rattenleberperfusion

Der Leberstoffwechsel der gegenüber Cortison und Hydrocortison biologisch stärker wirksamen $\Delta^1$-Derivate Prednison und Prednisolon ist nach zwei Gesichtspunkten hin von besonderem Interesse. Einmal interessiert die Größe des Umsatzes — darüber wird an anderer Stelle berichtet —, zum anderen die Entstehung biologisch noch wirksamer Metaboliten.

Die Lebern wurden in 10 Durchgängen mit Prednison [100 µg/ml in 500 ml Perfusionsmedium[1])] durchströmt und die Extrakttrockenrückstände der mit Äther-Chloroform extrahierten Perfusate papierchromatographisch aufgearbeitet: Vortrennung im System Propylenglycol/Toluol (P/T)[2]) in die Substanzkomplexe A, B, C (hohe, mittlere, niedere Polarität) unter Auffangen des Durchlaufes, weitere Auftrennung von A, B, C durch Rechromatographie im System Formamid-Chloroform (F/C)[3]), des Durchlaufes durch Rechromatographie in Propylenglycol/Cyclohexan-Benzol.

Von insgesamt 16 papierchromatographisch nachweisbaren Metaboliten mit konjugiertem System in Ring A entfielen auf den Substanzkomplex A acht, auf die Substanzkomplexe B und C je zwei und auf den Durchlauf vier. Einige von ihnen lagen in größerer Menge vor, so daß sie isoliert werden konnten. Dazu wurden die nach wiederholter Papierchromatographie in verschiedenen Systemen als einheitlich erkannten Substanzen jede für sich der Verteilungschromatographie an Celite-Säulen[4]) unterworfen und so von noch anhaftenden Verunreinigungen befreit.

Durch Mischchromatographie mit authentischen Steroiden in vier verschiedenen Systemen [P/T, F/C, Methanol-Wasser-Benzol[5]), Methanol-Wasser-Äthylacetat-Benzol[5])] konnte A II 2 als Prednisolon ($\Delta^{1,4}$-Pregnadien-11$\beta$, 17$\alpha$, 21-triol-3,20-dion), A III als Hydrocortison ($\Delta^4$-Pregnen-11$\beta$, 17$\alpha$, 21-triol-3,20-dion), C II als Cortison ($\Delta^4$-Pregnen-17$\alpha$, 21-diol-3, 11, 20-trion) identifiziert werden. Die erwähnten Metaboliten lieferten nach Abspaltung ihrer Seitenkette [Oxydation mit Natriumwismutat[6])] die theoretisch zu erwartenden Oxydationsprodukte, und zwar $\Delta^{1,4}$-Androstadien-11$\beta$-ol-3,17-dion aus A II 2,

$\Delta^4$-Androsten-11$\beta$-ol-3,17-dion aus A III und $\Delta^4$-Androsten-3,11,17-trion aus C II.

Die Schwefelsäure-Absorptionsspektren[7]) von A II2, A III und C II zeigten einwandfreie Übereinstimmung mit den Spektren von authentischem Prednisolon, Hydrocortison bzw. Cortison; das Gleiche gilt für die mit der Kaliumbromid-Mikrotechnik aufgenommenen Ultrarot-Spektren. — A IV, auf dem Papierchromatogramm in P/T und F/C schneller, in den beiden Bush-Systemen[5]) jedoch langsamer als Hydrocortison und Prednisolon, lieferte nach Abspaltung der Seitenkette ein mit $\Delta^{1,4}$-Androstadien-3,11,17-trion identisches $C_{19}$-Steroid. Das Ultrarot-Spektrum von A IV zeigte die gleichen Absorptionsbanden wie $\Delta^{1,4}$-Pregnadien-17$\alpha$, 20$\beta$, 21-triol-3,11-dion [vgl. mit Spektrum 595 bei ROBERTS et al.[8])]. — B I 1 ist das unveränderte Substrat Prednison. — A I 2 konnte nur teilweise identifiziert werden. Sie ist ein $\Delta^{1,4}$-3-Ketosteroid mit Dihydroxyacetongruppierung in der Seitenkette und einem Carbonylsauerstoff am C-Atom 11. Das papierchromatographische Verhalten von AI2 und ihrem Oxydationsprodukt (Wismutat-Oxydation) sowie das Ultrarot-Spektrum deuten auf das Vorhandensein zusätzlicher Sauerstoffunktionen im Ringsystem hin.

Nicht isoliert, wohl aber papierchromatographisch identifiziert wurden im Durchlauf der Erstchromatogramme die Substanzen b und c als $\Delta^1$-Adrenosteron bzw. Adrenosteron.

Als wichtigstes Ergebnis verdient festgehalten zu werden, daß aus Prednison in der Rattenleber unter anderen drei biologisch noch aktive Metaboliten entstehen, nämlich Prednisolon, Hydrocortison und Cortison.

Über Einzelheiten wird demnächst ausführlich berichtet.

Frl. F. POHL und Frl. M. PITTEL danke ich für die wertvolle Hilfe.

*Physiologisch-Chemisches Institut der Universität, Bonn (Direktor: Professor Dr. Dr.* W. DIRSCHERL)

HERBERT SCHRIEFERS

Eingegangen am 27. Juli 1959

[1]) ROSENFELD, G.: Endocrinology **56**, 649 (1955). — [2]) BURTON, R.B., A. ZAFFARONI u. E.H. KEUTMANN: J. Biol. Chem. **188**, 763 (1951). — [3]) ZAFFARONI, A.: Recent Progr. Hormone Res. **7**, 255 (1953). — [4]) BUTT, W.R., P. MORRIS, C.J.O.R. MORRIS u. D.C. WILLIAMS: Biochemic. J. **49**, 434 (1951). — [5]) BUSH, I.E.: Biochemic. J. **50**, 370 (1952). — [6]) SCHRIEFERS, H., u. W. KORUS: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **313**, 66 (1958). — [7]) ZAFFARONI, A.: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3828 (1950). — [8]) ROBERTS, G., B.S. GALLAGHER u. R.N. JONES: Infrared absorption spectra of steroids, vol. II. New York: Interscience Publ. 1958.

## Die „Retraktion" des Fibringerinnsels ohne Thrombocyten

Als Retraktion wird die auf die Gerinnung folgende Volumverkleinerung des Blutgerinnsels bezeichnet. Untersuchungen an gerinnungsfähigen Minimalsystemen hatten

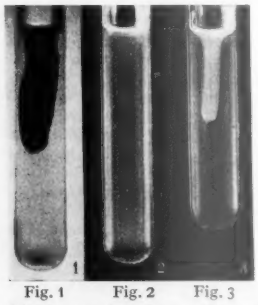


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Fig. 1. Ansatz 1 *Modellsystem.* 2,0 cm³ Fibrinogen-Lösung, 0,35 %ig (Rind); 1,5 cm³ Thrombin-Lösung (10 I.E./cm³); 4,5 cm³ physiologische NaCl-Lösung; 2,0 cm³ Janusgrün B-Lösung (1:10000). Das Gerinnsel, das nach der Gerinnung das ganze Reagenzglas ausfüllte (vgl. Fig. 2) hat seine Länge und den Querschnitt verringert. Bei elektronenoptischen Untersuchungen erwiesen sich auch diese „retrahierten" Gerinnsel als aus fibrillärem Fibrin aufgebaut

Fig. 2. Ansatz 2 *Kontrollversuch.* An Stelle der Janusgrün B-Lösung von Ansatz 1 wurden weitere 2,0 cm³ physiologische NaCl-Lösung eingefüllt. — In der Bodenkuppe unter dem Gerinnsel die flüssige, im Bild nicht sichtbare Glyceringelatine

Fig. 3. Ansatz 3. *Retraktion bei Anwesenheit von Thrombocyten.* 0,3 cm³ Zitrat-Plasma 1:5 (Mensch); 0,3 cm³ $CaCl_2$-Lösung (0,5 %ig); 4 gtt Thrombokinase; 7,4 cm³ physiologische NaCl-Lösung

ergeben, daß eine Retraktion nur dann abläuft, wenn im Gerinnsel eine genügende Anzahl von lebenden Thrombocyten verteilt ist.

Auf Grund von elektronenoptisch gewonnenen Ergebnissen an Suspensionspräparaten und Dünnschnitten von Gerinnseln hat der eine von uns die bisher veröffentlichten Arbeitshypothesen kritisch untersucht. Es wurde ein neues Modellsystem diskutiert. Hiernach sollte der Retraktionsmechanismus in einer zunehmenden Verklebung und Bündelung der Fibrinfibrillen bestehen[3]). Die Funktion der Thrombocyten wäre bei der Retraktion in der Bildung und Abgabe eines Stoffes (Retraktozym?) zu sehen, der die Adhäsionsneigung der Fibrillenoberfläche steigert. Das Ziel der nachfolgenden Versuche war, durch einen nicht zum Gerinnungssystem gehörenden Stoff eine Klebrigkeitserhöhung der Fibrillen zu erreichen und an einem thrombocytenfreien Gerinnsel die Brauchbarkeit des vorgeschlagenen Retraktionsmechanismus zu prüfen.

Von BAUDISCH[1]) war zur lichtmikroskopischen Fibrinfärbung Janusgrün B benutzt worden. Das ließ auf eine Reaktion zwischen dem Farbstoff und den Fibrillen schließen. In Deckglaspräparaten beobachteten wir bei den mit diesem Farbstoff angefärbten Gerinnseln allmählich eintretende auffällige Strangbildungen. Reagenzglasversuche zeigten eine starke Klebrigkeitserhöhung des Fibrins: Die Haftung an der Glaswand war so fest, daß das sonst leicht mögliche „Ablösen" des Gerinnsels durch eine kurze scharfe Drehung des Reagenzglases [BENTHAUS[2])] entweder mißglückte oder das Gerinnsel sich an manchen Stellen zusammendrehte und verklebt blieb. Um ein spontanes Ablösen zu erreichen, überzogen wir die Glaswand mit Glyceringelatine. Wenn der dünne Film erstarrt war, wurden in die so vorbereiteten Gläser die Ansätze gefüllt. Nach der Gerinnung bei Zimmertemperatur kamen die Gläser in ein Wasserbad von 38° C. Dort verflüssigte sich die Gelatine, sank auf den Reagenzglasboden und gab das Gerinnsel allseitig frei. In den Fig. 1—3 sind die Gerinnsel nach dem Ablauf der Retraktionszeit dargestellt.

Ähnliche Wirkungen zeigten außer Janusgrün B auch Methylenblau und Viktoriablau. Über den Reaktionsmechanismus, die Abhängigkeit der Volumverringerung der Gerinnsel von der Farbstoffkonzentration sowie über die elektronenoptischen Befunde zu diesen Versuchen werden wir an anderer Stelle berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

*Physiologisches Institut der Universität, Bonn*

E. KUHNKE und G. BRILLA

Eingegangen am 17. Juli 1959

[1]) BAUDISCH, W.: Naturwiss. **44**, 238 (1957). — [2]) BENTHAUS, J.: Thromb. et Diath. Haemorrh. **2**, 140 (1958). — [3]) KUHNKE, E.: Pflügers Arch. ges. Physiol. **268**, 87 (1958).

## Anaerober Brenztraubensäureschwund durch Einwirkung von Mitochondrien aus normalen und malignen Geweben

Bei unseren Untersuchungen über den Einfluß von Mitochondrien auf die Glykolyse hochtouriger Überstände von Gewebshomogenisaten stellten wir fest, daß auch bei Anwendung von Hexose-Diphosphat (HDP) *hohe* Mitochondrienkonzentrationen eine gewisse Hemmwirkung auf die Bildung der Milchsäure (MS) und vor allem der Brenztraubensäure (BTS) ausüben[1]). Es wäre auf Grund unserer Vorstellung über den Mechanismus dieser Mitochondrienwirkung (regulierende Funktion der ATPase über das Adenylsäuresystem und anorganische Phosphat)[2]) zu erwarten gewesen, daß mit diphosphoryliertem Zucker bei hohen Mitochondrienkonzentrationen sofort eine maximale Glykolysestimulierung stattfände und sich die starke Hemmwirkung hoher Mitochondrienkonzentrationen auf die MS- und BTS-Bildung nur in Ansätzen mit Glukose oder monophosphorylierten Hexosen zeige. Es war daher eventuell an einen direkten Ab- oder Umbau der Endprodukte der Glykolyse unter anaeroben Bedingungen durch die Mitochondrien zu denken. Dabei kam vor allem die BTS in Betracht, da sie bei Anwesenheit hoher Mitochondrienkonzentrationen in Gegenwart von HDP eine viel stärkere relative Verminderung zeigte als die Milchsäure.

*Methodik:* Mitochondrien aus verschiedenen normalen und malignen Gewebsarten wurden unter *anaeroben* Bedingungen unter Zugabe von BTS inkubiert und der BTS-Schwund gemessen. Mitochondrienisolierung in 0,25 mol Rohrzuckerlösung bei 0°, zweimal gewaschen. Inkubation streng anaerob ($N_2$) in Warburg-Gefäßen bei 37°, 30 min. Gefäßinhalt beim Standardansatz: 1,5 ml Mitochondriensuspension (1:2,5) = ~20 mg Mit.-N; 1,5 ml Phosphatpuffer m/15; 0,5 ml Brenztraubensäure (= etwa 1000 $\gamma$). Nach der Begasung wurde die im Seitenarm befindliche BTS in das Hauptgefäß eingekippt. $p_H$-Wert des Ansatzes: 6,8. Be-

stimmung der BTS nach FRIEDEMANN und HAUGEN und der eventuell gebildeten Milchsäure nach BARKER und SUMERSON.

*Resultate:* Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Mitochondrien aus den verschiedensten Normalgeweben verschiedener

Tabelle. *BTS-Schwund durch Mitochondrien aus Normalgewebe (A) und aus Tumoren (B)*

| A. Normalgewebe | Vs.*) | BTS**) | B. Tumoren | Vs.*) | BTS**) |
|---|---|---|---|---|---|
| Rattenleber . . | 14 | 26 | Yoshida-Sa . | 3 | 17 |
| Kaninchenherz | 2 | 45 | Jensen-Sa . . | 7 | 2 |
| Kaninchenniere | | | Walker-Ca . . | 4 | 5 |
| (10 Tage alt) | 2 | 57 | Leber-Ca. . . | 5 | 6 |
| Kaninchenniere | 2 | 29 | Mäusetumoren | 4 | 14 |
| Mittelwert . . | | 39 | Mittelwert . . | | 9 |

*) Vs. = Anzahl der Versuche. — **) BTS = BTS-Schwund in mg Mitochondrien-N.

Tierarten imstande sind, zugesetzte BTS unter *anaeroben* Bedingungen zum Verschwinden zu bringen. Die fermentative Natur dieses Prozesses geht daraus hervor, daß eine Erwärmung der Mitochondrien auf 56° C (30′) deren Wirksamkeit stark vermindert. Eine Umwandlung der BTS in MS fand kaum statt und wurde bei der Berechnung des BTS-Schwundes im Sinne einer Korrektur berücksichtigt. Für Mitochondrien aus verschiedenen Tumoren der Ratte und der Maus wurden im allgemeinen viel niedrigere BTS-Schwundwerte ermittelt als für Mitochondrien aus normalen Geweben. Besonders deutlich zeigt sich dieser Unterschied beim Vergleich normaler Rattenlebermitochondrien mit Mitochondrien aus einem transplantablen Rattenleber-Ca. Im Durchschnitt liegen bei den von uns bisher untersuchten Normalgeweben die BTS-Schwundwerte mit etwa 39 $\gamma$/mg Mitochondrien-N/30′ ungefähr viermal höher als der Durchschnitt der bisher benutzten Ratten- und Mäusetumoren (9 $\gamma$/mg Mitochondrien-N/30′). Außerdem fehlte bei fast allen Tumoren die Stimulierung des BTS-Schwundes durch gleichzeitig zugefügte Oxalessigsäure, die bei allen Normalgeweben sehr ausgesprochen ist. In Anbetracht der Tatsache, daß die Tumorzelle auch auf Grund unserer Versuche einen viel geringeren Mitochondrienbestand als die meisten Normalzellen aufweist, könnte diese quantitative Differenz hinsichtlich des BTS-Stoffwechsels eventuell für die maligne Verhaltungsweise der Tumorzelle speziell auch für ihre hohe Glykolyse von Bedeutung sein. Unsere Befunde weisen eventuell gewisse Beziehungen zu den kürzlich publizierten Ergebnissen von REISS und HELLERMAN[3]) auf, die einen BTS-Schwund durch Einwirkung von Herzmuskelsarkosomen nachweisen konnten, allerdings im Gegensatz zu uns unter *aeroben* Bedingungen.

*Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Medizin und Biologie, Abt. für biologische Krebsforschung, Berlin-Buch*

A. GRAFFI, G. SYDOW, E. J. SCHNEIDER und A. DÄHNE

Eingegangen am 27. Juli 1959

[1]) SYDOW, G., E. J. SCHNEIDER u. A. GRAFFI: Acta biol. med. germ. **2**, 666 (1959). — [2]) GRAFFI, A., u. E. J. SCHNEIDER: Naturwiss. **43**, 376 (1956). — Z. ärztl. Fortbild. **50**, 760 (1956). — GRAFFI, A., E. J. SCHNEIDER, G. SYDOW u. L. VENKER: Naturwiss. **44**, 66 (1957). — SCHNEIDER, E. J., A. GRAFFI, H. BIELKA u. L. VENKER: Naturwiss. **44**, 446 (1957). — [3]) REISS, O. K.. u. L. HELLERMAN: J. Biol. Chem. **231**, 557 (1958).

## Wirkung des Nicotinamides auf das Coenzym A von normalem und Tumorgewebe

Zu den zahlreichen chemischen Reaktionen tierischer Gewebe, welche mit den katalytischen Tätigkeiten der Pyridinnucleotide (PN) im Zusammenhang stehen, kann man die wichtigsten Bildungswege des Acetyl-coenzyms A zählen; die Biosynthese dieses Coenzyms hängt weitgehend von den normalen Phosphorylierungsprozessen ab und folglich indirekt mit der PN-Tätigkeit zusammen[1]). Diese Voraussetzungen haben zu den folgenden Versuchen über die Wirkung des Nicotinamides auf das Coenzym A von normalem und Tumorgewebe geführt. Es ist nämlich bekannt[2]), daß eine Behandlung mit Nicotinamid zu einer deutlichen Steigerung der PN-Synthese sowohl im normalen als auch, in geringerem Umfang, im Tumorgewebe selbst und in den Geweben von an einem Tumor leidenden Tieren führt[3]).

Das Nicotinamid wurde intramuskulär normalen Tieren, und zwar männlichen, von uns selbst gezüchteten, ausgewachsenen Ratten, sowie solchen Tieren injiziert, die Träger eines Hepatoms durch 2-Acetylaminofluoren waren. Es wurden täglich sieben Tage hindurch 20 mg/kg eingespritzt; dann wurden die Tiere durch Entblutung getötet; die Leber wurde aseptisch entnommen und zur Bestimmung der oxydierten und reduzierten PN nach der Methode von LOWRY u. Mitarb.[4]) sowie für die Bestimmung des Coenzyms A nach der Methode von KAPLAN und LIPMANN[5]) benützt. Für jene Tiere, welche an einem Hepatom litten, sind die Ergebnisse getrennt für die Geschwulstgewebe und das anliegende normale Gewebe wiedergegeben.

Tabelle. *Konzentration von Pyridinnucleotiden und Coenzym A in der Leber und im Hepatom von mit Nicotinamid behandelten Ratten* (Mittelwerte ± Standardfehler)

| Tierzahl | Gewebe | Nicotinamid | Oxydierte Pyridine | Reduzierte Nucleotide | Summe (µg/g) | Coenzym A (U/g) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 12 | normal | − | 561,4 ± 11,3 | 215,8 ± 6,0 | 777,2 | 146,8 ± 5,9 |
| 8 | normal | + | 988,5 ± 31,8 | 403,2 ± 13,8 | 1391,7 | 201,3 ± 9,8 |
| 10 | Tumor | − | 271,8 ± 9,5 | 91,6 ± 3,2 | 363,4 | 28,7 ± 1,5 |
| 9 | Tumor | + | 366,1 ± 12,7 | 137,9 ± 6,5 | 504,0 | 33,6 ± 1,8 |

Die in der Tabelle angegebenen Werte zusammen mit jenen zweier nicht behandelter Rattengruppen beweisen, daß die Nicotinamidinjektionen a) in der normalen Leber eine entsprechende Zunahme der Gesamt-PN (79% mehr als bei den Kontrollen) zusammen mit einer Konzentrationssteigerung des Coenzyms A (30% mehr als bei den Kontrollen) bewirken; b) im Tumorgewebe eine viel geringere PN-Zunahme (38% mehr als bei den Kontrollen) hervorrufen, und zwar weniger als ein Viertel von jener, die sich pro Gramm normalen Gewebes ergab, während das Coenzym A keine bedeutsamen Veränderungen aufweist; c) im Verhältnis $PN^+$/PNH Unterschiede hervorrufen, die sich in beiden Gewebsarten fast gleichkommen.

Während also das Nicotinamid fähig ist, im normalen Lebergewebe eine Konzentrationssteigerung des Coenzyms A zu bewirken, kommt es im Geschwulstgewebe nicht zu einer solchen; die Ursache davon kann nicht allein in einer herabgesetzten Pantothensäurekonzentration, die den Geschwülsten eigen ist, zu suchen sein, da im Sonderfalle des Hepatoms durch 2-Acetylaminofluoren die mangelhafte Biosynthese über jene Stufen hinausreicht, die zur Bildung des Pantetheins führen[6]). Während es im normalen Gewebe zu einer starken Zunahme des PN kommt, welche sich durch eine Steigerung der Phosphorylierungsreaktionen und eine Besserung der zur Synthese des Coenzyms A notwendigen Verhältnisse äußert, kommt es im Tumorgewebe nicht nur zu einer viel geringeren Konzentrationssteigerung der PN, sondern hat diese Steigerung eigentlich wenig Einfluß auf die Biosynthese des Coenzyms A. Angenommen, daß in den Geschwulstgeweben und, allgemeiner ausgedrückt, in den Geweben von an Geschwülsten leidenden Tieren die verminderte Fähigkeit des Nicotinamides, die Synthese der PN zu fördern, von einem Adeninmangel abhängt, der von dem starken Verbrauch derselben seitens der Reaktionen für die Nucleinsäuresynthese[7]) abhängt, dürfte keine Steigerung des verfügbaren Adenosintriphosphats eintreten, sei es, weil die Steigerung der PN zu gering ist, um eine empfindliche Besserung der Phosphorylierungsprozesse zu veranlassen, sei es, weil der Adeninmangelzustand erwartungsgemäß zu einem Hindernis des Auftretens genügender Adenosinnucleotidmengen werden muß.

*Forschungslaboratorium der „Farmavigor S.p.A.", Mailand (Italien)*

E. MASCITELLI-CORIANDOLI

Eingegangen am 11. August 1959

[1]) OCHOA, S.: Adv. Enzymol. **15**, 183 (1954). — [2]) KAPLAN, N. O., A. GOLDINI, S. R. HUMPHREY, M. M. CIOTTI u. J. M. VENDITTI: J. Biol. Chem. **219**, 287 (1956). — [3]) NARURKAR, M. V., U. S. KUNTA u. M. B. SAHASRABUDHE: Brit. J. Cancer **11**, 482 (1957). — [4]) LOWRY, O. H., N. R. ROBERTS u. J. I. KAPPHAHN: J. Biol. Chem. **224**, 1047 (1957). — [5]) KAPLAN, N. O., u. F. LIPMANN: J. Biol. Chem. **174**, 37 (1948). — [6]) MASCITELLI-CORIANDOLI, E.: Naturwiss. **46**, 429 (1959). — [7]) SAHASRABUDHE, M. B.: Nature [London] **182**, 163 (1958).

### Veränderungen des weißen Blutbildes bei chronischer Strahlenbelastung durch $^{90}$Sr-Inkorporation bei der Albinoratte

Die Beeinflussung des hämatopoetischen Systems durch ionisierende Strahlen war wiederholt Gegenstand experimenteller und klinischer Untersuchungen[1–3]), dagegen sind Langzeitversuche nach Inkorporation von radioaktiven Spaltprodukten nur in geringer Zahl vorhanden[4]). Die in den Versuchen gewonnenen Ergebnisse lassen jedoch erkennen, daß Blutbildveränderungen, besonders die des weißen Blutbildes, als Indikator für Strahlenschädigungen des Organismus herangezogen werden können. Die Bestimmung der Gesamtzahlen

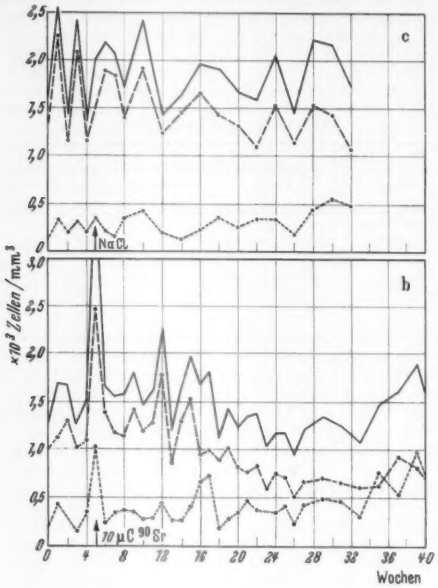



Fig. 1a—c. Änderungen der Leukozytenwerte nach unterschiedlicher Radiostrontiumgabe. 1a: Ein Tier aus der 80 µC-Gruppe; 1b: Ein Tier aus der 10 µC-Gruppe; 1c: Ein Kontrolltier. *Abszisse:* Zeit in Wochen; *Ordinate:* Zellen/mm³. Lymphozyten und Granulozyten in Absolutwerten

der Erythrozyten sowie der Leukozyten ist dabei für die Beurteilung von Strahlenschäden nicht ausreichend. Wie sich erwiesen hat, ist für eine Aussage über die Blutbildung die absolute Zahl der Proerythrozyten wesentlich; beim weißen Blutbild muß die unterschiedliche Reaktion der Lymphozyten und Granulozyten nach einem Strahleninsult berücksichtigt werden[5–7]). Vom praktischen Gesichtspunkt aus gesehen ist die Wirkung kleiner und kleinster, chronisch applizierter Strahlendosen besonders wichtig. Die bisherigen Erfahrungen über die Blutbildveränderungen bei ununterbrochener Strahlenbelastung in den verschiedenen Stadien des chronischen Strahlenschadens sind keineswegs ausreichend, um etwaige Schäden der Hämatopoese zu beurteilen und diese zu bestimmten Strahlendosen in Beziehung zu setzen. In unseren Untersuchungen gingen wir zunächst der Frage nach, in welchem Maße charakteristische Veränderungen des peripheren weißen Blutbildes nach Inkorporation unterschiedlicher Mengen von Radiostrontium zu erkennen sind.

Als Isotop wurden $^{90}$Sr-$^{90}$Y verwendet, da es auf Grund seines Verteilungsmusters und der physikalischen und biologischen Halbwertzeit eine chronische Strahlenbelastung der blutbildenden Gewebe gewährleistet. Albinorattenmännchen mit einem Durchschnittsgewicht von 230 g wurden in Gruppen von je 8 Tieren zusammengefaßt und durch eine einmalige Injektion mit 5, 10, 20, 40 und 80 µC $^{90}$Sr-$^{90}$Y belastet. Die Kontrolltiere erhielten physiologische Kochsalzlösung. Die Blutentnahme erfolgte anfänglich in 7, später in 14tägigem Abstand aus der Schwanzvene durch Kupieren der Schwanzspitze. Die Blutausstriche wurden nach PAPPENHEIM gefärbt, die Granulocyten und Lymphozyten in Absolutwerten angegeben. Vor der Injektion wurde mittels 5 bis 8maliger Blutentnahme der individuelle Blutstatus festgestellt. In Fig. 1 sind die Leukozytenwerte eines Kontrolltieres und je eines Tieres aus der Gruppe mit 10 und 80 µC angeführt.

In den beiden Versuchsserien mit 5 und 10 µC pro Tier (ähnlich auch bei der Gruppe mit 20 µC), die sich bisher über 42 Wochen erstrecken, läßt sich nach Inkorporation von $^{90}$Sr im Laufe der Zeit eine leichte Abnahme der Gesamtleukozytenzahl erkennen (Fig. 1b). Wesentlich deutlicher als diese Veränderung der Gesamtleukozytenzahl ist eine Veränderung der beiden Komponenten des weißen Blutbildes: Nach 8 bis 10 Wochen setzt eine allmählich stärker werdende Lymphopenie ein, gleichzeitig steigt die Granulozytenzahl leicht an. Als bedeutsamste Wirkung innerhalb des angegebenen Dosisbereiches ist somit im Langzeitversuch eine Änderung des Verhältnisses von Lymphozyten zu Granulozyten festzustellen. Nach Injektion von 80 µC $^{90}$Sr-$^{90}$Y (Fig. 1a) fällt innerhalb der folgenden 14 Tage die Gesamtleukozytenzahl stark ab, allein bedingt durch die sofort einsetzende Lymphopenie, danach bleibt die Lymphozytenzahl und damit auch die Gesamtleukozytenzahl auf dem gleichen Stand. Die gleichen Befunde, allerdings in etwas geringerem Ausmaße, ergeben sich auch nach Verabreichung von 40 µC. Morphologische Veränderungen konnten bis jetzt nicht beobachtet werden. Eine deutliche Abhängigkeit der Veränderung des weißen Blutbildes der Albinoratte vom $^{90}$Sr-Gehalt lassen zunächst hauptsächlich die Lymphozyten erkennen. Die Versuche werden fortgesetzt.

*Heiligenberg-Institut, Biophysikalische Abteilung (Leiter: Professor Dr.* H. LANGENDORFF), *Heiligenberg i. Baden*

HELGA MELCHINGER

Eingegangen am 22. Juli 1959

[1]) RAJEWSKY, B.: Strahlendosis und Strahlenwirkung. Stuttgart: G. THIEME 1956. — [2]) BECKER, J., u. TH. FLIEDNER: Med. Klin. **2**, 264 (1957). — [3]) LANGENDORFF, H., u. R. KOCH: Med. Klin. **2**, 1468 (1957). — [4]) BURYKINA, L., et al.: A/Conf. 15/P/2077, S. 12, 1958. — [5]) BAUER, R.: Strahlentherapie **67**, 424 (1940). — [6]) PAPE, R., u. E. KOLLERT: Strahlentherapie **87**, 382 (1952). — [7]) DIETZ, W., K. DAMMINGER u. M. HAERING: Strahlentherapie **108**, 219 (1959).

### Eine weitere Methode zur schnellen Identifizierung von Bakterienstämmen der Species Mycobacterium smegmatis (Trevisan) Lehmann und Neumann

In einer früheren Mitteilung [BÖNICKE[1])] ist berichtet worden, daß mit Hilfe des Bernsteinsäureamidase-Nachweises eine sichere und verhältnismäßig schnelle Identifizierung von Mycobact. smegmatis möglich ist. Auch hinsichtlich der Fähigkeit, Benzamid unter Bildung von Benzoesäure und Ammoniak enzymatisch zu desamidieren, besteht der gleiche Unterschied zwischen Mycobact. smegmatis und den anderen schnellwachsenden Mycobact.-Arten (M. phlei, M. fortuitum, M. thamnopheos u. a.). Die Benzamidase ist nur bei Mycobact. smegmatis vorhanden. Ihr Nachweis, der wie der der Bernsteinsäureamidase auf zweierlei Weise — direkt und indirekt — geführt werden kann, ist daher ein ausreichendes Indiz für die Zugehörigkeit eines fraglichen Mycobact.-Stammes zu dieser Art.

*1. Direkter Nachweis der Benzamidase.* Die auf Löwenstein-Jensen-Eiernährböden vorgezüchteten Mycobact.-Stämme werden mit steriler Öse vom Nährboden abgehoben, in phys. NaCl suspendiert und zweimal in der Zentrifuge mit phys. NaCl gewaschen. Die Resuspendierung erfolgt in m/15 Phosphatpuffer $p_H$ 7,2 unter Einstellung einer Bakteriendichte von 10 mg/ml. Zu 1 ml Bakteriensuspension wird 1 ml einer 0,00164 molaren wäßrigen Benzamidlösung (= 200 $\gamma$/ml) gegeben und nach guter Durchmischung in den Brutschrank (37° C) gestellt. Nach einer Reaktionszeit von 2 Std erfolgt der Ammoniak-Nachweis, wofür entweder die Neßler-Methode oder die Phenol-Hypochlorit-Reaktion[2a,b]) verwendet werden kann. Bei Smegmatis-Stämmen ist der $NH_3$-Nachweis positiv, was durch eine Braunfärbung bzw. tiefe Blaufärbung angezeigt wird.

2. *Indirekter Nachweis der Benzamidase.* Er erfolgt durch Züchtung der auf ihre Artzugehörigkeit zu prüfenden Mycobact.-Stämme auf synthetischem Nährmedium, in dem Benzamid als alleinige N- und C-Quelle enthalten ist. Das Nährmedium hat folgende Zusammensetzung: 0,5 g Benzamid, 0,5 g $Na_2SO_4$ anhydr., 0,01 g $MgCl_2$, 6 $H_2O$, 0,05 g $KH_2PO_4$ n. Sörensen, 0,15 g $K_2HPO_4$, 1,5 g Agar, 100 ml Aqua dest. Der $p_H$-Wert des Nährbodens wird auf 7,0 eingestellt und 2 ml einer 0,04%igen Phenolrotlösung zugesetzt. Nach $^1/_2$stündigem Erhitzen im Dampftopf wird der Nährboden zu 6 ml in Röhrchen abgefüllt und in Schräglage zur Erstarrung gebracht. Die Beimpfung erfolgt mit 1 Tropfen einer Bakteriensuspension, die etwa $10^8$ Keime/ml, enthält. Bebrütet werden die Röhrchen bei 37° C.

Tabelle. *Vorkommen von Benzamidase in schnellwachsenden Mycobacterium-Arten*

| Mycobacterium-Art und Sammlungs-Nr. | Nachweis der Benzamidase | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Direkt ($NH_3$-Bildung) | | | Indirekt (Wachstum) | | |
| | Reaktionszeit (Std) | | | Kultivierungszeit (Tage) | | |
| | 2 | 12 | 22 | 2 | 5 | 8 |
| phlei 101 | – | – | – | – | – | – |
| phlei 102 | – | – | – | – | – | – |
| phlei 103 | – | – | – | – | – | – |
| phlei 104 | – | – | – | – | – | – |
| phlei 105 | – | – | – | – | – | – |
| smegmatis 7 | +++ | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ |
| smegmatis 8 | +++ | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ |
| smegmatis 9 | +++ | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ |
| smegmatis 10 | +++ | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ |
| smegmatis 11 | +++ | +++ | +++ | ++ | +++ | +++ |
| fortuitum 201 | – | – | – | – | – | – |
| fortuitum 202 | – | – | – | – | – | – |
| fortuitum 203 | – | – | – | – | – | – |
| fortuitum 204 | – | – | – | – | – | – |
| fortuitum 205 | – | – | – | – | – | – |
| thamnopheos | – | – | – | – | – | – |

Auf diesem Nährboden wachsen nur Mycobact.-Stämme, die die Amidgruppe des Benzamids abzuspalten vermögen und die entstehende Benzoesäure als C-Quelle verwerten können. Beides ist charakteristisch für Angehörige der Species Mycobact. smegmatis. Das Ergebnis der Austestung von je 5 Stämmen der Species M. phlei, M. smegmatis und M. fortuitum, sowie von einem Stamm der Species M. thamnopheos in beiden Verfahren ist in der Tabelle zusammengestellt.

*Tuberkulose-Forschungsinstitut, Borstel üb. Bad Oldesloe (Direktor: Prof. Dr. Dr.* E. Freerksen)

R. Bönicke

Eingegangen am 5. August 1959

[1]) Bönicke, R.: Naturwiss. **46**, 516 (1959). — [2]) Bönicke, R., u. B. P. Lisboa: a) Zbl. Bakt., Abt. I, Orig. **175**, 403 (1959. — b) Tuberk.-Arzt **13**, 377 (1959).

## X-Ray Effects in the Secondary Organizer-Action

Among the many interesting properties of radiation to influence chick blastoderms, that of 600 r, seems to be of special significance to the question of organizer-action. It has been recently shown[1]) that there is a wide power of regulation in the blastoderms with regard to radiation actions up to the frequency of 600 r. Due to the phenomenon of regulations, all defects become untraceable when the blastoderms are examined 48 hours after the incubation. The effects of 600 r, however, are contrasting to the results obtained at the lower dosages. The important results of ionisations at this frequency to blastoderm show that the primary axis of the embryo is formed normally with the regular differentiation of the neural tube, notochord, somites etc. However, in these embryos, the secondary induction of eye-cup-lens is invariably inhibited. A small ill differentiated eye cup may be found but there is no presence of the lens rudiment (Fig. 1).

In these embryos radiated at 600 r, the morphogenetic steps of the primary induction seem to take place normally and perhaps for this reason, there is no sign of radiational defects on the primary axis. The effects on the secondary induction in inhibiting the lens differentiation may be explained that there may be a latent period of action of radiation at this dosage-level to the cells. It is likely that a minimum time is required to produce the physiological effect of lens suppression which seems to be long enough as to leave the reactions of the primary differentiation unaffected. The entire progress of inductions, primary as well as secondary, is understood as a succession of a chain reactions[2]). Mookerjee and Bose[1]) have shown that the actions of radiation at a higher dose level of 1500 r and 2000 r to the blastoderm may be direct so as to affect the cells almost immediately. There is thus no latent period of action to translate the effects into

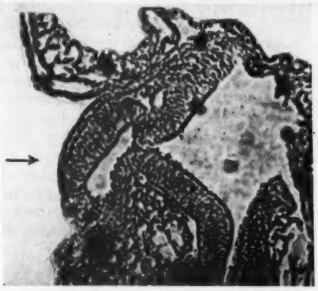


Fig. 1. Failure of lens induction after X-radiation

visual forms. This shows evidence in favour of sensitiveness of the blastoderma cells to the dose-variations of X-rays.

This work research was carried out under the supervision of Dr. S. Mookerjee, Head of the Department of Zoology, Presidency College, Calcutta.

*Dept. of Zoology, Presidency College, Calcutta, India*

Asoke Bose

Eingegangen am 16. Juni 1959

[1]) Mookerjee, S., and A. Bose: Proc. 41st Ind. Sci. Congr. 1953. — [2]) Waddington, C. H.: The Epigenetics of Birds. 1952.

## Zur Ernährung der Pauropoden

Unsere Kenntnis von den Pauropoden (kleine, blinde, den Tausendfüßern ähnliche, primitive Gliedertiere) sind noch sehr gering. Über ihre Lebensweise, insbesondere die Ernährung, liegen nur vereinzelte Beobachtungen vor. Meist werden sie als Humus- und Detritusfresser[1]),[3]),[5]),[9]), gelegentlich auch als carnivor[3]),[6]) bezeichnet, doch sind dies nur Vermutungen. Genauere Angaben machen nur Kühnelt[2]), der für die *Eurypauropidae* angibt, daß sie an winzigen Pflanzenteilchen fressen, und Remy[4]), der im Darm der aberranten *Millotauropidae (Hexamerocerata)* Pflanzenteile und Pilzhyphen feststellte. Von den *Pauropidae* beobachtete Starling[7]) *Pauropus carolinensis* „eat myceli of moulds"; nähere Angaben darüber macht er jedoch nicht.

Meine Tiere stammen alle aus der Mainzer Gegend, und zwar *Pauropus lanceolatus* Remy aus einem Komposthaufen, und *Allopauropus gracilis* Hansen *var. sabaudianus* Remy fand ich unter einem auf Gras liegenden Stein am Rande eines Weinberges. Als Zuchtgefäße benutzte ich die schon von Schaller und seinen Schülern verwendeten Filmdöschen mit Gipsboden, wobei dieser mit einer Erdschicht bedeckt wurde. Bei Einzelhaltung starben die Tiere meist nach 10 bis 12 Wochen, in einem Fall lebte jedoch ein (nicht bestimmtes) Tier fast ein halbes Jahr. Bei normaler Beleuchtung sind sie nicht negativ phototaktisch.

Die beiden erwähnten zu den *Pauropidae* gehörenden Arten stimmen in ihrer Ernährungsweise überein, sie saugen beide Schimmelpilzhyphen aus. Der Saugakt vollzieht sich folgendermaßen: Die Tiere beißen mit den Mandibeln in die Hyphen, worauf der Mitteldarm mit einer nach rückwärts gerichteten Peristaltik beginnt, bei der er sich auf $^1/_2$ bis $^1/_2$ seines Durchmessers einschnürt. Dadurch wird wohl der Zellinhalt in den Darm gepumpt; Mandibelbewegungen konnte ich während dieser Zeit keine beobachten. Eine ähnliche starke Peristaltik findet auch beim Putzen der Fühler, Beine usw. statt, während sie sonst nur sehr schwach ist oder fehlt. Die Dauer des Saugens ist sehr verschieden, die längste beobachtete Zeit betrug 50 min; dabei wird die Saugstelle stets nach einigen Minuten gewechselt. Es werden nur bestimmte Pilzarten ausgesaugt, und auch unter den Hyphen desselben Myzels findet eine Auswahl statt. So beobachtete ich häufig,

daß Tiere eine Hyphe anbissen, sofort aber wieder losließen. Gelegentlich ist nach dem Saugen der Pilzfaden an der Bißstelle etwas eingeschrumpft.

Erwachsene *A. gr. var. sabaudianus* saugten auf diese Art an Pilzhyphen, welche aus einer zerschnittenen Insektenlarve wuchsen. Dabei liefen die Tiere auf und zwischen den Fäden herum, was die größeren und weniger schlanken *Pauropus*-Arten nicht tun; vielmehr bleiben diese leicht mit den Fühlern und Bothriotrichen an den Pilzen hängen. Von *P. lanceolatus* beobachtete ich häufig Individuen aller Stadien an Schimmelpilzen saugend, welche an eingebrachten Pflanzenteilchen aus dem Komposthaufen wuchsen. Einmal sah ich auch bei einer 10-beinigen Larve dieser Art die Kotabgabe. Dabei bildete sich im Endteil des Enddarms ein milchiges, sich bewegendes Tröpfchen, das unter raschem Anheben des Endsegments weggespritzt wurde.

Es ist bemerkenswert, daß zwei so verschiedene Gruppen wie die Pauropoden („Tausendfüßer") und die Proturen (Urinsekten)[8]) trotz der unterschiedlichen Ausbildung der Mundwerkzeuge (beißend bei jenen, stechend-saugend bei diesen) eine so ähnliche Ernährungsweise haben.

Herrn Prof. Dr. Fr. Schaller danke ich für die Anregung zu diesen Beobachtungen und Herrn Prof. Dr. P. A. Remy für die Bestimmung der Tiere.

*Zoologisches Institut der Universität, Mainz*

Walter Hüther

Eingegangen am 31. Juli 1959

[1]) Harrison, L.: Proc. Linn. Soc. N. S. Wales **39**, 615 (1914). — [2]) Kühnelt, W.: In Kevan, Soil Zoology, p. 29. 1955. — [3]) Latzel, R.: Die Myriapoden der österreich-ungarischen Monarchie. Wien 1884. — [4]) Remy, P. A.: C. R. Acad. Sci. [Paris] **230**, 472 (1950). — [5]) Schmidt, E.: Zool. Anz. **17** (1894). Zit. nach Verhoeff. — [6]) Silvestri, F.: *Pauropoda* in Berlese *Acari, Myriapoda* et *Scorpiones*, Portici 1902, Fsc. 95—96. Zit. nach Verhoeff. — [7]) Starling, J. H.: Ecolog. Monogr. **14**, 291 (1944). — [8]) Sturm, H.: Naturwiss. **46**, 90 (1959). — Verhoeff, K. W.: *Pauropoda*. In Bronns Klassen und Ordnungen, Bd. 5, II. Abt., 3. Buch, S. 121. 1933/34.

### Vom Schlaf des afrikanischen Straußes

Im Zoologischen Garten konnte ich in 10 Nächten das Schlafverhalten von drei ausgewachsenen afrikanischen Straußen beobachten und ihre Liege- und Schlafstellungen photographisch festhalten. Strauße liegen 7 bis 9 Std pro Nacht und stehen zwischendurch bis zu 15mal für 5 bis 20 min auf, um sich zu entleeren und Nahrung aufzunehmen. Dabei erheben sie sich zu Beginn der Nacht alle 20 bis 40 min, während sie gegen Morgen bis zu 2 Std ohne Unterbrechung liegenbleiben. Im Liegen ist der Hals aufgerichtet, die Augen sind in der Regel geschlossen. Die Flügel liegen auf den Körperseiten oder neben dem Körper auf der Erde und werden mitunter weit vom Körper abgespreizt. Die Ansprechbarkeit auf Geräusche und optische Reize ist deutlich herabgesetzt, der Schnabel sinkt allmählich nach vorne ab und wird in regelmäßigen Abständen ruckartig wieder angehoben, und der lange Hals führt langsame, torkelnde Kreisbewegungen aus. Diese Erscheinungen lassen einen leichten Schlafzustand vermuten. Daneben besitzt der Strauß eine Schlafstellung mit Auflage des Halses und Kopfes auf dem Erdboden, die bisher unbekannt war. Bei der Einnahme dieser Schlafstellung wird der Hals zunächst S-förmig eingebogen, bis die untere Biegung dem Erdboden aufliegt. Anschließend wird auch der vordere Teil des Halses gerade ausgestreckt und dem Erdboden aufgelegt. Die Einnahme der Schlafstellung dauert bis zu 2 min, wobei der Vogel mehrmals wieder hochschreckt. Sie erscheint daher als ein Kompromiß zwischen Schlafbedürfnis und Furcht vor Feinden. Dabei treten zahlreiche Übersprunghandlungen auf, die dem Balz- und Brutverhalten entnommen sind.

In dieser zweiten Schlafstellung (Fig. 1) reagiert der Strauß weder auf starke Geräusche (Rufe und Klopfen) noch auf Lichtreize (Elektronenblitz!). Es muß sich somit um echten Tiefschlaf handeln. Die Dauer des Tiefschlafes pro Nacht beträgt nur 1 bis 16 min, die sich auf 1 bis 4 Tiefschlafperioden verteilen. Die längste Tiefschlafperiode währte 9 min. Der echte Tiefschlaf tritt in der Regel erst nach Mitternacht, insbesondere aber gegen Morgen vor Beginn der Dämmerung, auf. Niemals schliefen alle drei Tiere gleichzeitig.

Fig. 1. Strauß im Tiefschlaf

Ein eingehender Bericht erscheint in der Zeitschrift „Der Zoologische Garten".

*Zoologischer Garten, Frankfurt/M.*

K. Immelmann

Eingegangen am 5. August 1959

# Besprechungen

**Simon, H., und E. Suhrmann: Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen.** Zweite, vollkommen neu bearbeitete Auflage des Buches „Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung". Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958. XII, 747 S., 599 Abb. Gr.-8⁰. Gzl. DM 97,50.

26 Jahre nach Erscheinen der ersten Auflage liegt jetzt eine Neuauflage des Buches „Lichtelektrische Zellen" von H. Simon und R. Suhrmann vor. Schon der erste Blick zeigt, daß hier ein völlig neues Buch entstanden ist, das nur noch in Titel und Gliederung Ähnlichkeit mit der ersten Auflage besitzt. Um dem Fortschritt in der Physik des lichtelektrischen Effektes, der Meßtechnik und der Vielzahl seiner Anwendungen gerecht zu werden, mußte der Umfang fast verdreifacht und zur Darstellung des Gesamtgebietes weitere Mitarbeiter herangezogen werden. Hierfür wurden W. K. Böer und F. Eckart, Berlin, und W. Leo, Braunschweig, gewonnen. So ist ein Handbuch des lichtelektrischen Effektes und seiner Anwendungen entstanden, das weit über die ursprüngliche Zielsetzung der ersten Auflage hinausgeht. Die natürliche Zweiteilung des Stoffes in die mit dem äußeren und die mit dem inneren lichtelektrischen Effekt zusammenhängenden Fragen zeigt sich im Aufbau des Werkes. Nach einer kurzen Einleitung, die im wesentlichen die Definitionen der verschiedenen Effekte enthält, befaßt sich das erste größere Kapitel mit den Gesetzmäßigkeiten des äußeren lichtelektrischen Effektes. Hier konnte vieles aus der ersten Auflage beibehalten werden. Das Kapitel über den inneren lichtelektrischen Effekt mußte jedoch völlig neu geschrieben werden. K. W. Böer hat hier die nicht einfache Aufgabe, auf begrenztem Raum alle für die lichtelektrischen Erscheinungen notwendigen Grundlagen der Halbleitertheorie zu bringen, mit großem Geschick gelöst. Die folgenden meßtechnischen Kapitel schließen sich wieder enger an die erste Auflage an: Herstellung von Photozellen mit äußerem Effekt, Herstellung von Photowiderständen und -elementen, Sekundärelektronen-Verstärkung, Methoden und Apparate bei lichtelektrischen Messungen. Die abschließenden Kapitel zeigen die erstaunliche Vielfalt der Anwendungsgebiete, die die Photozellen heute in der Technik gefunden haben. Ausführlich behandelt wird die Anwendung in der Photometrie, im elektronenoptischen Bildwandler, im Röntgenbildverstärker, in der Fernsehtechnik und auf einer Reihe weiterer Spezialgebiete. — Das Buch wendet sich vornehmlich an den experimentell und technisch an den Photozellen interessierten Leserkreis. So behandeln die einführenden Kapitel ausführlich nur diejenigen theoretischen Grundlagen der lichtelektrischen Effekte, die für die Anwendung wesentlich sind. Diese Beschränkung ist notwendig, um eine Heterogenität in der Darstellung, die bei einem so breiten Gebiet nicht ganz vermieden werden kann, in Grenzen zu halten. Die Aktualität des Themas und die Fülle des Gebrachten wird diesem Werk eine weite Verbreitung sichern. O. Madelung (Erlangen)

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3. — Springer-Verlag OHG, Berlin-Göttingen-Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany

## Lichtelektrische Meßgeräte

**Photozellen · Selenphotoelemente · CdS-Kristallzellen**
**Germaniumzellen · Silizium-Photoelemente**

**Beleuchtungsmesser 0,001—100000 Lux**

**Kolorimeter**
- Universal-Kolorimeter
- Medico-Kolorimeter
- Titrier-Kolorimeter
- Röhren-Kolorimeter
- Bechergläs-Kolorimeter
- Durchfluß-Kolorimeter
- Spektral-Kolorimeter

**Spektralphotometer 200—20000 nm**

**Flammenphotometer mit Membrankompressor**

**Multiflex-Galvanometer ab $10^{-8}$—$10^{-11}$ A**

**Farbanalysator**

**Glanzmesser · Reflexionsmesser**

**Transparenz- und Schwärzungsmesser**

**Leukometer**

**pH-Acidometer · Taschen-pH-Meter**

**Spezialfabrik lichtelektr. Zellen und Apparate**

**Dr. B. LANGE**

**Berlin-Zehlendorf, Hermannstraße 14-18**



## PHYSIK · Ein Lehrbuch

Von Dr. Wilhelm H. Westphal,
em. a. o. Professor
an der Technischen Universität Berlin

Zwanzigste und einundzwanzigste Auflage. Mit 649 Abbildungen.
XIII, 746 Seiten. Gr.-8⁰. 1959.
Ganzleinen DM 48.—

Seine Langlebigkeit verdankt das Buch entscheidend der unermüdlichen Arbeit, die sein Verfasser von Auflage zu Auflage an seine Verbesserung und an die Berücksichtigung der neuesten Forschungsergebnisse gewendet hat. So ist auch die neue Auflage in einzelnen Teilen neu bearbeitet worden. Ein besonderes Interesse verdient wohl der Versuch einer neuen Grundlegung der Mechanik unter Berücksichtigung des heutigen Standes der Naturerkenntnis. Neu bearbeitet sind ferner unter anderem die Abschnitte, in denen die Begriffe der Stoffmenge und des Mol eine Rolle spielen, und die Darstellungen der Versuche von Heinrich Hertz und des Periodischen Systems.

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG



## The Theory of Elementary Particles

*(Die Theorie der Elementarpartikel)*

J. HAMILTON

Dieser Band beschreibt die bei der Untersuchung der Elementarpartikel angewendeten grundlegenden mathematischen Methoden, wobei jede Methode durch physikalische Beispiele veranschaulicht wird. (INTERNATIONALE MONOGRAPHIEN ÜBER PHYSIK) *Abbildungen im Text (Erscheint in Kürze)* 75s. *netto*

## The Chemical Kinetics of Enzyme Action

*(Die chemische Kinetik der Enzymwirkung)*

KEITH J. LAIDLER

Dieses Werk ist für den Biologen bestimmt, der sich für die Enzymmechanismen interessiert, ferner für den physikalischen Chemiker, der sich mit ihrer Anwendung auf biologische Systeme befasst. Das Buch gibt eine allgemeine Beschreibung der Kinetik von Enzymreaktionen, u.zw. einschliesslich der Entaktivierungsverfahren. *Abbildungen im Text (Erscheint in Kürze)* 60s. *netto*

## Determination of Molecular Structure

*(Untersuchung des Aufbaues der Moleküle)*

P. J. WHEATLEY

Vorliegendes Werk dient als Einführung in alle wichtigen physikalisch-chemischen Methoden zur Untersuchung des Aufbaues der Moleküle. Es gliedert sich in drei Teile: Spektroskopische, diffraktive und sonstige Verfahren. *Abbildungen im Text (Erscheint in Kürze)* 35s. *netto*

*Zwei neue Bände der Physikalisch-wissenschaftlichen Reihe der Oxford Library:*

## Expansion Machines for Low Temperature Processes

*(Expansionsmaschinen für Tiefkühlverfahren)*

S. C. COLLINS UND R. L. CANNADAY

Seit dem zweiten Weltkrieg haben wissenschaftliche und technologische Tiefkühlverfahren stark an Bedeutung zugenommen. Die vorliegende Abhandlung beschreibt die Entwicklung von Kühlmotoren und ihre Verwendung bei zahlreichen Tiefkühlverfahren. Mit Tafeln (Autotypien) sowie Abbildungen im Text. 12s. 6d. *netto*

## Statistical Theory of Irreversible Processes

*(Statistische Theorie nichtumkehrbarer Verfahren)*

R. EISENSCHITZ

8s. 6d. *netto*

OXFORD UNIVERSITY PRESS
*Amen House Warwick Sq. London EC4*

*Alle angegebenen Preise sind die Verlagspreise für Grossbritannien*

# Handbuch der Physik / Encyclopedia of Physics

Herausgegeben von S. FLÜGGE, Marburg, Deutschland

**Band VIII/1 · Strömungsmechanik I / Fluid dynamics I**

**Mit etwa 186 Figuren. Etwa 496 Seiten Gr.-8⁰. 1959.**

Vorbestellpreis gültig bis zum Erscheinen Ganzleinen DM 105.60
Endgültiger Ladenpreis nach Erscheinen Ganzleinen DM 132.—

Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes gilt der Vorbestellpreis auch nach Erscheinen des Bandes weiter als Subskriptionspreis, jedoch ist jeder Band einzeln zum Ladenpreis käuflich.

*Inhaltsübersicht*

Physikalische Grundlagen der Strömungslehre. Von K. OSWATITSCH, Aachen, Deutschland · Mathematical Principles of Classical Fluid Mechanics. By J. SERRIN, Minneapolis, Minn./USA · Laminar Boundary Layers. By L. HOWARTH, Bristol/Great Britain · Entstehung der Turbulenz. Von H. SCHLICHTING, Braunschweig, Deutschland · Sachverzeichnis (Deutsch-Englisch) Subject Index (English-German).

# Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften

Herausgegeben von S. FLÜGGE und F. TRENDELENBURG, unter Mitwirkung von W. BOTHE † und F. HUND.

31. Band: Mit 167 Abbildungen. III, 388 Seiten Gr.-8⁰. 1959.
DM 78.—; Ganzleinen DM 82.—

*Inhaltsübersicht*

Die Anregung und Beeinflussung der Luminescenz durch elektrische Felder. Von D. HAHN, Berlin-Charlottenburg · Schwankungserscheinungen bei der Elektrizitätsleitung in Festkörpern. Von H. BITTEL, Münster/Westf. · Diffusion in homöopolaren Halbleitern. Von F. M. SMITS, Murray Hill, New Jersey (USA) · Neuere physikalische Untersuchungen an Hochpolymeren. Von H. HENDUS, G. SCHNELL, H. THURN und K. WOLF, Ludwigshafen/Rh. · Inhalt der Bände XX—XXXI. Namen- und Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG